

# Wechselwirkung von Polycarbonat-Schmelze mit Werkzeug-Oberflächen als Ursache der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
**Maria Sonnenberg**  
aus Halberstadt

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

17.12.2018

Dekan  
Prof. Dr. -Ing. habil. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Winfried Daum

Betreuer  
apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Maus-Friedrichs

Gutachter  
Prof. Dr. -Ing. Jürgen Wieser

Dissertation Technische Universität Clausthal, 2018

„Wirst an manchem Ziel erfahren, dass der Weg das Beste  
war.“

*(Rolf Zuckowski)*





---

## Kurzzusammenfassung

Während der Verarbeitung von Kunststoffen kommt es häufig zu Produktionsausfällen und Qualitätsbeeinträchtigungen auf Grund von Belag- und Stippenbildung. Als Stippe wird aneinander haftendes, degradiertes Kunststoffmaterial bezeichnet, welches als Feststoff in der Schmelze verbleibt. Dabei entstehen Stippen aus Belägen, welche sich auf der Extruderwand- oder Werkzeugoberfläche aus der Kunststoffschmelze heraus ablagern. Besonders kritisch ist die Bildung von Belägen bei der Produktion von hochwertigen Formteilen mit einer hohen Anforderung an optischer Transparenz oder hoch glänzenden Oberflächen. Im industriellen Prozess wird versucht die Stippenbildung mit Hilfe von "trial-and-error"-Verfahren zu minimieren. Außerdem werden Beschichtungen zum Schutz der Stahloberfläche und zur Minimierung der Anhaftung eingesetzt. Trotz der genannten Maßnahmen gibt es wenige grundlegende Erkenntnisse zum Belagbildungs-Prozess, beziehungsweise keine einheitlichen Lösungsansätze zur Vermeidung der Belag- und Stippenbildung. In der vorliegenden Dissertation wurden die Mechanismen der Belag- und der Stippenbildung am Beispiel von Polycarbonat grundlegend untersucht. Neben den topografischen Einflüssen (Kavitäten und Rauheit) wurde mit Hilfe oberflächensensitiver Messmethoden die Wechselwirkungen zwischen der metallischen Oberfläche und dem Polymer analysiert. Ergänzend zu den analytischen Untersuchungen wurden sowohl Laborversuche (Synthesen) als auch Extrusionsversuch im Labormaßstab durchgeführt. Dabei konnte die Diffusion von Metallionen (Eisen- und Chromionen) in die Kunststoffschmelze nachgewiesen werden. Eine anschließende Wechselwirkung zwischen Polymer und Metallionen wurde ebenfalls untersucht. Eine Wechselwirkung der diffundierten Eisenionen mit den freien Pi-Elektronenpaaren der aromatischen Ringe des Polycarbonats wird hier vermutet, ebenso wie die Bildung einer Eisen-Carbonyl-Verbindung. Die mögliche Degradation von Polycarbonat in Kunststoffverarbeitungsmaschinen wurde gezielt mit Hilfe eines Miniextruders und Degradationsexperimenten analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Temperatur im Vergleich zur Verweilzeit und Drehzahl den größten Einfluss auf die Degradation hat. Abschließend wurde ein möglicher Mechanismus sowie eine Anforderungsliste zur Vermeidung bzw. Verminderung der Belagbildung formuliert.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Problematik: Belagbildung</b>	<b>3</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Herstellung, Eigenschaften und Verarbeitung von Polycarbonat . . . . .	5
2.1.1. Extrusionsprozess . . . . .	7
2.2. Degradation . . . . .	8
2.2.1. Degradation von Polycarbonat . . . . .	11
2.3. Komplexchemie . . . . .	13
2.3.1. Metallcarbonyle . . . . .	16
2.4. Verbundwerkstoffe Polymer-Metall . . . . .	18
<b>3. Methoden</b>	<b>21</b>
3.1. Spektroskopische Methoden . . . . .	21
3.1.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	21
3.1.2. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) . . . . .	25
3.1.3. Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) . . . . .	29
3.1.4. UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	29
3.2. Mikroskopische Methoden . . . . .	30
3.2.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	30
3.2.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	32
3.3. Weitere Methoden . . . . .	33
3.3.1. Gelpermeationschromatografie (GPC) . . . . .	33
<b>4. Probenpräparation</b>	<b>37</b>
4.1. Herstellung von Presslingen . . . . .	37
4.2. Herstellung dünner Schichten . . . . .	39
4.3. Aufdampfversuche von Eisen . . . . .	40
4.4. Synthese von Polymer-Metall-Verbindungen . . . . .	41
4.5. Extrusionsversuche zur Degradation . . . . .	42
<b>5. Wechselwirkung von Polycarbonat mit Metalloberflächen</b>	<b>45</b>
5.1. Polycarbonat-Schmelze auf Stahl . . . . .	45
5.1.1. Untersuchung der freigelegten Oberfläche - Seite A . . . . .	49
5.1.2. Untersuchung der freigelegten Oberfläche - Seite B . . . . .	55
5.2. Wechselwirkung von dünnen, aufgetropften Polycarbonatschichten mit Metalloberflächen . . . . .	61

5.3. Wechselwirkung von abgeschiedenen Eisen-Filmen mit Polycarbonatschichten . . . . .	77
<b>6. Bildung einer Polymer-Metall-Komplexbindung</b>	<b>87</b>
<b>7. Untersuchung der Degradation in Kunststoffverarbeitungsmaschinen</b>	<b>95</b>
<b>8. Mechanismus der Belagbildung</b>	<b>101</b>
<b>9. Anwendung in der Technik</b>	<b>103</b>
<b>10. Resümee</b>	<b>107</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>117</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>124</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>126</b>

# Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
at-%	Atomprozent
eV	Elektronenvolt
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	fokussierter Ionenstrahl
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatografie
PC	Polycarbonat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute (rotation per minute)
THF	Tetrahydrofuran
UHV	Ultrahochvakuum
UV/Vis	Spektroskopie mit ultravioletter und sichtbarem Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
s	starke Intensität (FTIR-Auswertung)
m	mittlere Intensität (FTIR-Auswertung)
w	schwache Intensität (FTIR-Auswertung)



# 1. Problematik: Belagbildung

Während der Verarbeitung von Kunststoffen kommt es häufig zu Produktionsausfällen und Qualitätsbeeinträchtigungen auf Grund von Belag- und Stippenbildung. Als Stippe wird aneinander haftendes, degradiertes Kunststoffmaterial bezeichnet, welches als Feststoff in der Schmelze verbleibt. Dabei entstehen Stippen aus Belägen, welche sich auf der Extruderwand- oder Werkzeugoberfläche aus der Kunststoffschmelze heraus ablagern. Besonders kritisch ist die Bildung von Belägen bei der Produktion von hochwertigen Formteilen mit einer hohen Anforderung an optischer Transparenz oder hochglänzenden Oberflächen. Die nachfolgende Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Prozess der Stippenbildung.

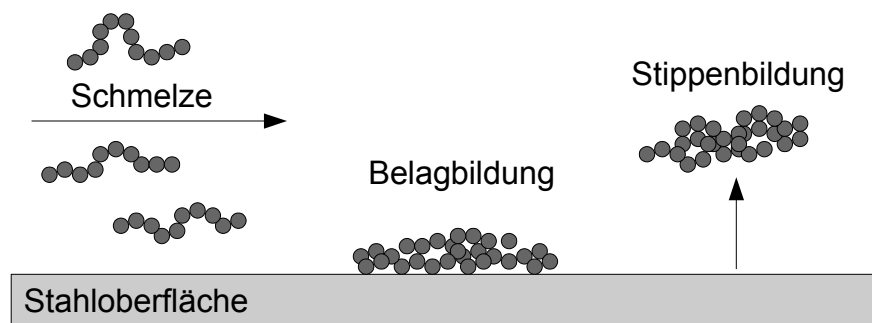


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Belag- und der anschließenden Stippenbildung auf Kunststoff führenden Stahloberflächen.

Ursache für die Stippenbildung stellt die Bildung von Belägen aus der Polymerschmelze entlang der Stahloberfläche dar, welche im Laufe der Zeit anwachsen. Auf Grund der hohen Temperaturen und Scherkräfte kommt es zu einem thermischen Abbau des anhaftenden Materials. Ab Erreichen einer kritischen Schichtdicke lösen sich die Beläge ab. Die abgelösten Beläge schmelzen nicht erneut auf. In diesem Fall kann von einer Stippenbildung gesprochen werden.

Im industriellen Prozess wird versucht die Stippenbildung mit Hilfe von „trial-and-error“-Verfahren zu minimieren. Dabei wird die langjährige Erfahrung der Mitarbeiter zur Einstellung der Prozessparameter genutzt. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit auf Basis von

numerischen Strömungssimulationen geeignete Parameter zu definieren. Außerdem werden Beschichtungen zum Schutz der Stahloberfläche und zur Minimierung der Anhaftung eingesetzt. Trotz der genannten Maßnahmen gibt es wenige grundlegende Erkenntnisse zum Belagbildungs-Prozess, beziehungsweise keine einheitlichen Lösungsansätze zur Vermeidung der Belag- und Stippenbildung.

Im Zuge zweier durch das BMWi und IGF geförderter Projekte, in deren Rahmen diese Dissertation entstand, wurden sowohl die Ursachen der Belagbildung sowie geeignete Maßnahmen zur Vermeidung der Belagbildung untersucht.<sup>1,2</sup> Abbildung 1.2 zeigt einen Werkzeug-Dorn mit anhaftenden Belägen, welcher im Rahmen des Projektes (IGF 18561 N) untersucht wurde.

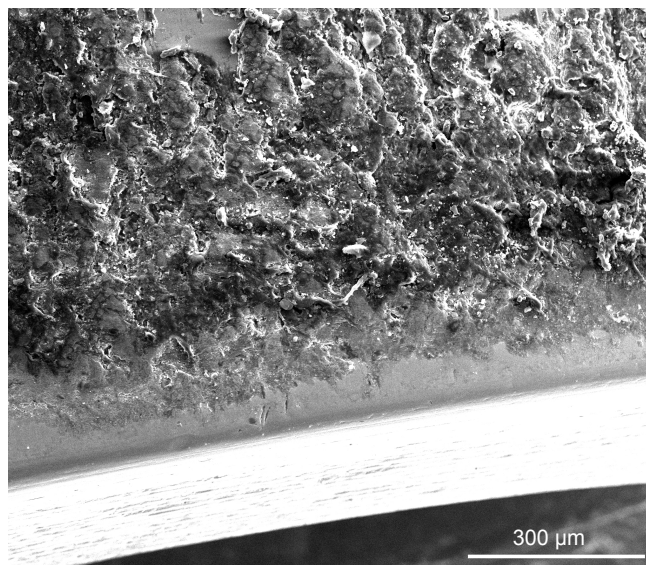


Abbildung 1.2.: Werkzeug-Dorn für die Schlauchherstellung, Belagbildung im realen Prozess. (Aufnahme: R. Gustus, CZM)

In der vorliegenden Dissertation wurden neben den topografischen Einflüssen (Kavitäten und Rauheit) ebenfalls die Wechselwirkungen zwischen der metallischen Oberfläche und dem Polymer mit Hilfe oberflächensensitiver Messmethoden analysiert. Ergänzend zu den analytischen Untersuchungen wurden sowohl Laborversuche (Synthesen) als auch Extrusionsversuche im Labormaßstab durchgeführt. Die Aufklärung einer möglichen Metall-Diffusion in die Kunststoffschmelze sowie eine anschließende Wechselwirkung zwischen Polymer und Metallionen soll Gegenstand dieser Arbeit sein. Zusätzlich soll die Problematik der Degradation während der Anhaftung betrachtet werden. Das abschließende Ziel ist es einen möglichen Mechanismus zu formulieren, wonach sich geeignete Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung der Belagbildung ableiten lassen.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Herstellung, Eigenschaften und Verarbeitung von Polycarbonat

Polycarbonat ist ein wichtiger Kunststoff, der in vielen Bereichen des Alltags eingesetzt wird. In der Literatur werden zwei unterschiedliche Wege zur Herstellung von Polycarbonat beschrieben.<sup>3,4</sup> Eine Möglichkeit der Herstellung ist die 2-stufige Polykondensation. Dabei wird, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, Bisphenol A mit Diphenylcarbonat umgesetzt.

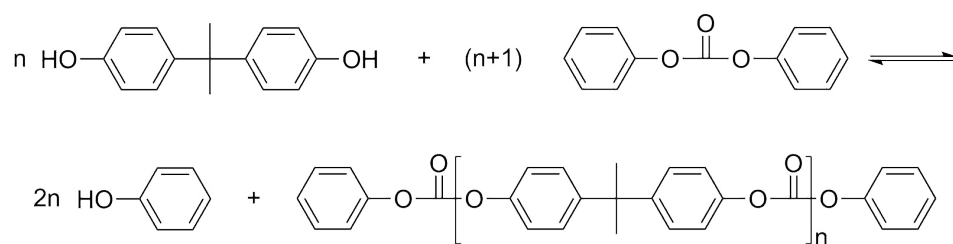


Abbildung 2.1.: Mechanismus der 2-stufigen Polykondensation zwischen Bisphenol A und Diphenylcarbonat. (adaptiert, nach<sup>3</sup>)

Die Polykondensation wird auch als Stufenwachstumsreaktion bezeichnet. Die Reaktion der ersten Stufe erfolgt bei 180°C - 200°C und 400 Pa. Dabei bilden sich kurzkettige Oligomere (oligo griech.: wenig, klein). Während der zweiten Stufe, bei einer Temperatur von 300°C und einem Druck von 130 Pa, können sich dann Polymere mit einer molaren Masse von rund 30.000 g/mol bilden. Der Reaktionsmechanismus der Polykondensation folgt dabei der Kombination von reaktiven Endgruppen, unter Abspaltung von niedermolekularen Komponenten. Häufig handelt es sich bei der niedermolekularen Komponente um Wasser. Im Falle der Polykondensation von Polycarbonat entsteht jedoch Phenol, welches der Gleichgewichtsreaktion entzogen wird. Durch die Abtrennung des entstandenen Phenols wird das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten einer höheren Ausbeute von Polycarbonat verschoben. Der Vorteil der Polykondensation beruht auf der guten Kontrolle der Molmasse, sowie der engen Molmassenverteilung des gewonnenen Polymers.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Polycarbonat stellt die Grenzflächenpolykondensation dar.<sup>3,4</sup> Sie dient der großtechnischen Herstellung und wird heutzutage fast ausschließlich verwendet. Abbildung 2.2 zeigt die Reaktionsgleichung der Grenzflächenpolykondensation des Natrium-Salzes von Bisphenol A mit Phosgen.

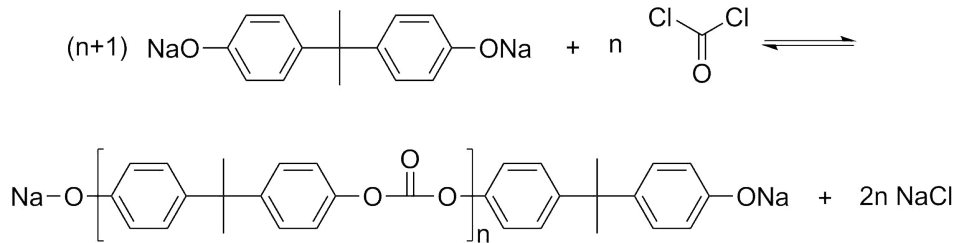


Abbildung 2.2.: Mechanismus der Grenzflächenpolykondensation zwischen Phosgen und dem Na-Salz von Bisphenol A. (adaptiert, nach<sup>3</sup>)

Der Reaktionsmechanismus folgt der Schotten-Baumann-Reaktion. Bei der Grenzflächenpolykondensation ist keine stöchiometrische Kontrolle nötig. Die Reaktion findet ausschließlich an der Grenzfläche statt. Dabei kann auf Grund der Diffusion von Monomeren aus der organischen Phase eine Reaktionskontrolle erfolgen. Ein Vorteil dieser Polymerisation besteht in den hohen erreichbaren Molmassen, da der Einfluss der zunehmenden Viskosität zu vernachlässigen ist. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch die Verwendung des giftigen Phosgens sowie daraus resultierend die Bildung von Natriumchlorid als Nebenprodukt.<sup>4</sup> Polycarbonat weist vielseitige Eigenschaften auf, die ein breites Anwendungsgebiet ermöglichen. In dem Werk „Werkstoffkunde Kunststoffe“ von Menges et. al. ist beschrieben, dass Polycarbonat eine hohe Steifigkeit, eine hohe Temperaturbeständigkeit (-150°C bis 135°C) sowie Härte und Festigkeit besitzt.<sup>5</sup> Des Weiteren wird erwähnt, dass Polycarbonat ein amorpher Thermoplast ist. Der Kristallisationsanteil beträgt maximal 5%. Die Transparenz liegt bei 80 – 90% Lichtdurchlässigkeit. Daraus ergeben sich optische Eigenschaften, die vergleichbar mit denen mineralischer Gläser sind. Jedoch weist Polycarbonat eine verbesserte Zähigkeit verglichen mit dem Werkstoff Glas auf. Aus diesem Grund wird Polycarbonat im Bauwesen oder im Automobilbau für Verglasungen eingesetzt. Die Anwendungen von Polycarbonat beschränken sich nicht nur auf optische Gehäuse (Fernseher, Radios, u.w.) oder Verglasungen. O. Schwarz beschreibt weitere Anwendungsgebiet und Verarbeitungsmöglichkeiten für Polycarbonat.<sup>6</sup> Es wird zum Beispiel auch für optische Speichermedien wie Compact-Discs oder Bildspeicher-Compact-Discs eingesetzt. Sogar Geschirr wird aus dem zähen Kunststoff hergestellt.

Allerdings kommt es bei direktem UV-Licht-Kontakt zu einer Vergilbung und Versprödung von Polycarbonat. Deshalb werden unterschiedliche UV-Licht-Stabilisatoren während der Herstellung hinzugefügt. Neben diesen werden bei der Verarbeitung von Polycarbonat auch Gleitmittel, Wärmestabilisatoren, Haftvermittler, Trenn- und Thioxotropiemittel zugesetzt. Außerdem werden häufig Fasern, in Form von Glasfasern eingear-

beitet. Wie durch O. Schwarz beschrieben kann durch die Verwendung von Glasfasern das Polycarbonat in seinen mechanischen Eigenschaften modifiziert werden.<sup>6</sup>

Ein Bauteil aus Polycarbonat kann im Rahmen unterschiedlicher Prozesse gefertigt werden. Dazu gehören das Spritzgießen und das Hohlkörperblasen. Eine weitere Möglichkeit zur Verarbeitung stellt der Extrusionsprozess dar. Dabei wird Polymergranulat in einem Extruder aufgeschmolzen und mit Hilfe einer Schnecke gefördert. Die abschließende Formgebung erfolgt indessen über ein angeschlossenes Werkzeug. Im nachfolgenden Kapitel wird der Extrusionsprozess eingehend erläutert.

### 2.1.1. Extrusionsprozess

Der Extrusionsprozess stellt ein wichtiges Verfahren zur Verarbeitung von Thermoplasten dar. Sowohl das Werk „Einführung in die Kunststoffverarbeitung“ von Hopmann et. al. sowie „Makromolekulare Chemie“ von B. Tieke befassen sich ausführlich mit dem Extrusionsprozess.<sup>3,7</sup> Die Extrusion ist ein kontinuierlicher Prozess der zum Beispiel zur Herstellung von Rohren, Fasern, Strängen oder komplexen Profilen genutzt wird.

Für den Prozess der Extrusion wird eine Extrusionsanlage benötigt. Eine Extrusionsanlage besteht aus unterschiedlichen Bauteilen wie dem Extruder, der Anlagensteuerung, dem Extrusionswerkzeug (Düse), der Kühlung oder dem Abzug. Der Extruder bildet dabei das Kernstück einer Extrusionsanlage. Es werden grundsätzlich zwei verschiedene Extrudertypen unterschieden. Diese sind der Einschnecken- sowie der Doppelschneckenextruder. Beim Doppelschneckenextruder liegen zwei Schnecken nebeneinander in einem Zylinder mit einer acht-förmigen Bohrung. Wichtige Bestandteile eines Extruders sind der Antrieb, der Einfülltrichter, die Heizung bzw. die Kühlung und die Schnecke. Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau eines Extruders.

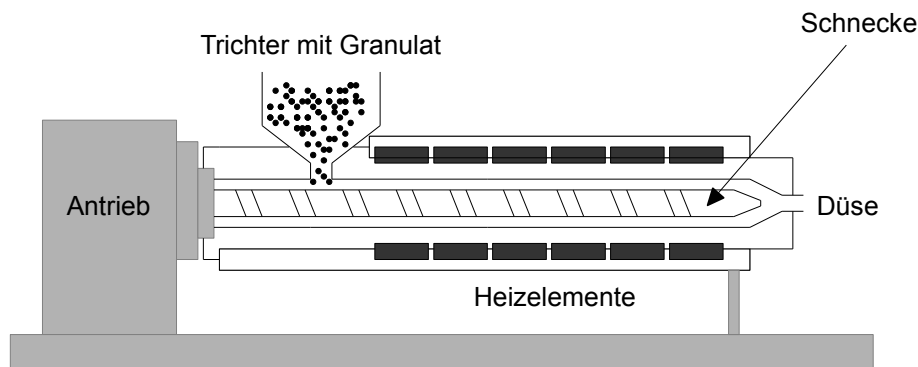


Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau eines Extruders sowie Zuordnung wichtiger Bauteile. (adaptiert, nach<sup>3</sup>)

Das Prinzip des Extruders beruht darauf, dass im ersten Drittel, der sogenannten Einzugszone, das Granulat aus dem Befülltrichter in den Extruder eingezogen wird. Im zweiten Drittel, der Aufschmelzzone, wird das Kunststoffgranulat verdichtet, entlüftet und aufgeschmolzen. Das letzte Drittel, die Austragszone (Meteringzone), dient der thermischen und stofflichen Homogenisierung der Kunststoffschmelze. Außerdem erfolgt in diesem Bereich der nötige Druckaufbau für das Formwerkzeug.

Es sind unterschiedliche Bauformen für Extruderschnecken möglich (3-Zonen-Schnecke, Entgasungsschnecke, Förderschnecke, Kurz- und Langkompressionsschnecke).

## 2.2. Degradation

Der Abbau von Polymerketten wird als Degradation bezeichnet. Während der Abbaureaktion kommt es zu einer Änderung der chemischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers, auf Grund der abnehmenden Molmasse. Unterschiedliche Polymere weisen dabei, wie von B. Tieke beschrieben, individuelle Schwachstellen für einen möglichen Bindungsbruch auf.<sup>3</sup> Schwachstellen können zum Beispiel die Seitenketten oder Substituenten sein. Einige Abbaureaktionen können durch Sonnenlicht, Wärme oder Scherung initiiert werden. Zusätzlich können auch die Witterung, biologische Einflüsse (wie Mikroorganismen) oder die Pyrolyse eine Degradation hervorrufen. Tabelle 2.1 zeigt mögliche Abbaureaktion von Polymeren.

Tabelle 2.1.: Tabelle mit Beispielen für unterschiedliche Abbaureaktionen. (adaptiert, nach<sup>5</sup>)

Abbaureaktion	Ursache	Betroffene Polymere
$\text{CH}_3-\text{CH}_3 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\cdot$	kurzwelliges UV, $\gamma$ -Strahlen, Elektronenstrahlen	alle Polymere
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$	Bestrahlung, Wärme, mechanische Energie	alle Polymere
$-\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y} \longrightarrow -\text{X}\cdot + \cdot\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$	UV-Strahlung	Polymere mit Keton-, Amid-, Urethan-, Ester-Gruppen
$-\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + -\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{H}$	UV-Strahlung	Polymere mit Keton-, Ester-Gruppen
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{R} \longrightarrow \cdot\text{OR} + \text{CH}_3-\text{O}\cdot$	Licht, Wärme	partiell oxidierte Polymere (vorgeschiedigt)
$-\text{X}-\text{Y} \longrightarrow -\text{XH} + \text{HOY} + \text{H}^+$	Hydrolyse, sauer katalysiert	Polyamide, Polyurethane, Polyester
$\text{CH}_3-\text{O}\cdot \longrightarrow \text{CH}_2=\text{O} + \text{X}\cdot$	thermische Spaltung	alle oxidierbaren Polymere
$\text{RO}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{ROH} + \text{CH}_3\cdot$	thermischer Angriff	alle oxidierbaren Polymere

Um einem möglichen Polymerabbau entgegenzuwirken werden häufig verschiedene Stabilisatoren während des Verarbeitungsprozesses zugesetzt. Nachfolgend sind einzelne Ursachen für die Degradation nach Menges et. al. genauer beschrieben.<sup>5</sup>

### Thermische Energie

Durch das Einwirken von thermischer Energie kann es zur Kettenspaltung (Degradation) oder zur Depolymerisation kommen. Bei der Kettenspaltung kommt es zu einem beliebigen Bindungsbruch entlang der Polymerkette, wobei meist zwei neue polymere Bruchstücke entstehen. Die Kettenspaltung ist bei Polyadditions- und Polykondensationsprodukten wie Polyurethan, Polyamid oder Polycarbonat zu beobachten. Die Abbaugeschwindigkeit während der Kettenspaltung verläuft exponentiell steigend mit der Tem-

peratur. Die Kettenspaltung unter hohen Temperaturen kann durch das Vorhandensein von Luftsauerstoff oder durch große Scherkräfte verstärkt werden.

Neben der Kettenspaltung kommt es häufig zur Depolymerisation. Die Depolymerisation stellt die Rückreaktion der Polymerisation dar und tritt vor allem bei Produkten der radikalischen Polymerisation auf. Während dessen kommt es zur Abspaltung von Monomereinheiten vom Kettenende ( $P_{m+n} \longrightarrow P_m + P_n$ ). Im Falle einer Depolymerisation ist eine erneute Reaktion der abgespaltenen Monomereinheiten zu einem Makromolekül möglich. Das thermische Gleichgewicht ist, durch die eingebrachte thermische Energie verlagert, so, dass die Depolymerisation bevorzugt abläuft. Die Verringerung der Kettenlänge erfolgt langsamer als bei anderen Abbaureaktionen.

### Chemischer Stoff

Verbliebene Chemikalien aus der Produktion, wie zum Beispiel Katalysatoren, können bei steigenden Temperaturen verspätet Reaktionen im Polymer auslösen, welche zu Abbaureaktionen führen. Zusätzlich kann es zur Hydrolyse kommen. Dies geschieht häufig bei Produkten einer Polykondensation, wie zum Beispiel Polyestern, Polycarbonat, Polyurethanen, Polyamiden, Polyaminen oder Polyimiden. Dabei kommt es, unter Umkehrung der Bildungsreaktion, zur Reaktion mit Wasser. Aus diesem Grund müssen die Polymere der Polykondensation vor der Verarbeitung trocken gelagert werden.

Neben der Hydrolyse kann es auch zur Oxidation kommen. Dabei reagiert das Polymer mit dem Luftsauerstoff unter direkter Kettenspaltung. Bevorzugt werden dabei ungesättigte chemische Bindungen angegriffen. Diese Form der Abbaureaktion tritt häufig auf, da die Diffusion von Luftsauerstoff in die Kunststoffoberfläche nicht unterdrückt werden kann.

Es ist ebenfalls möglich, die Degradation von Polymeren durch den Einsatz von Chemikalien zu beschleunigen.

### Elektromagnetische und Korpuskularstrahlung

Als Korpuskularstrahlung werden alle Strahlenarten bezeichnet, die aus bewegten Teilchen bestehen, wie zum Beispiel Alpha- und Betastrahlung, kosmische Strahlung oder ionisierende Strahlung.

Durch die Wechselwirkung mit Licht und Luftsauerstoff kann es zu verschiedenen Abbaureaktionen im Polymer kommen. Eine häufige Folge der Bestrahlung stellt die Bildung von Radikalen dar. Radikale sind sehr reaktive, kleine und bewegliche Moleküle, welche die Polymerketten an unterschiedlichen Stellen angreifen können. Des Weiteren kann es auch ohne die Bildung von Radikalen, durch die Absorption von Energie, zu einem Abbau der Polymerketten durch Bestrahlung kommen. Carboxylgruppen oder organische Verbindungen mit Doppelbindungen absorbieren dabei UV-Strahlung im Bereich von 300 - 400 nm. Als Folge dessen, kann es sowohl zu lokalen Erwärmungen und daraus

resultierenden Abbaureaktionen kommen, als auch zu einer direkten chemischen Reaktion. Neben der Wechselwirkung mit Licht, können auch weitere Strahlungsformen eine Degradation verursachen. Dabei ist die chemische Wirkung der Strahlungsform (Abbau oder Vernetzung) häufig ähnlich und wird nur durch eine unterschiedliche Eindringtiefe der Strahlung unterschieden.<sup>5</sup>

### 2.2.1. Degradation von Polycarbonat

Durch den Einfluss von Wärme, Licht oder Scherung kann es ebenfalls bei Polycarbonat zu unterschiedlichen Abbaureaktionen kommen. Diese wurden in der Dissertation von Kerstin Lau eingehend untersucht.<sup>8</sup> Die Arbeitsgruppen von Gupta et. al., Jang et. al., Davis et. al. und Factor et. al. haben sich ebenfalls mit der Degradation von Polycarbonat befasst.<sup>9, 10, 11, 12, 13</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass einzelne Bindungen im Polymer bevorzugt gespalten werden. Die Abbildung 2.4 zeigt die Dissoziationsenergien einzelner Bindungen im Polycarbonat-Molekül in kJ/mol.

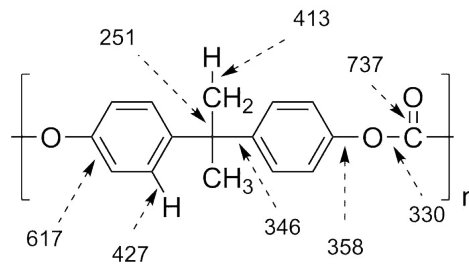


Abbildung 2.4.: Dissoziationsenergie einzelner Bindungen des Polycarbonats in kJ/mol. (adaptiert, nach,<sup>10</sup> Copyright 2004 Elsevier. Used with permission from<sup>10</sup>)

Anhand von Abbildung 2.4 wird deutlich, dass einige Bindungen auf Grund ihrer niedrigen Dissoziationsenergie bevorzugt gespalten werden, wie zum Beispiel die Methylbindung oder die Carboxylbindung. Die nachfolgende Abbildung 2.5 soll einen allgemeinen Überblick über mögliche Abbaureaktion des Polycarbonats liefern.

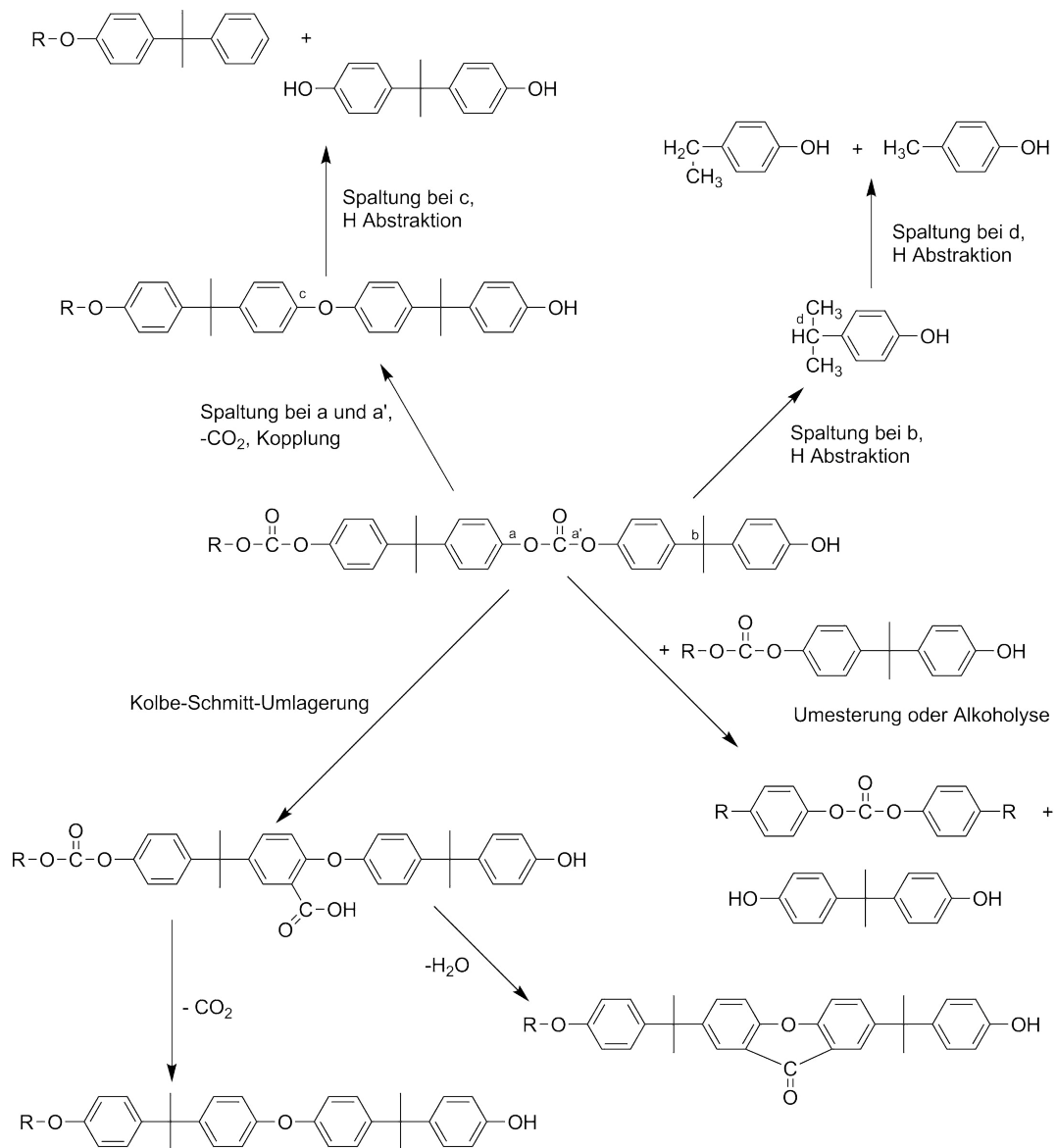


Abbildung 2.5.: Allgemeine Übersicht möglicher Abbaureaktionen des Polycarbonats. (adaptiert, nach,<sup>10</sup> Copyright 2004 Elsevier. Used with permission from<sup>10</sup>)

Während der Degradation von Polycarbonat kann es zur Abspaltung einzelner Moleküle und Atome kommen. So können, wie von Jang et. al beschrieben und in Abbildung 2.5 gezeigt, Kohlenstoffdioxid, Wasser oder Wasserstoff abgespalten werden.<sup>10</sup> Eine Umlagerung oder Umesterung sind ebenfalls möglich. Nach dem Beginn der Kettenspaltung kommt es häufig zu Folgereaktionen. Die in einer Vielzahl parallel ablaufenden Degradationsprozesse sind irreversibel. Neben der Anfälligkeit gegenüber Wärme, Licht und Scherung spielt auch die Reaktion mit Wasser eine große Rolle. Wie von Kerstin Lau



beschrieben, kommt es bei der Hydrolyse zu einer Reaktion des Polycarbonats mit der Luftfeuchtigkeit.<sup>8</sup> Saure und basische Verbindungen wirken bei der Hydrolyse als Katalysatoren. Die nachfolgende Reaktionsgleichung (Abbildung 2.6) zeigt die ablaufende chemische Reaktion während der Hydrolyse.

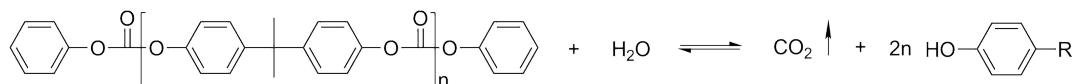


Abbildung 2.6.: Abbaureaktion in Form der Hydrolyse von Polycarbonat. (adaptiert, nach<sup>8</sup>)

Die Thermolyse beziehungsweise thermische Oxidation stellt eine mögliche Ursache für die Degradation von Polycarbonat dar. Davis et. al. sowie Gupta et. al. beobachteten Abbaureaktionen bei Temperaturen von 220°C-340°C.<sup>9,11</sup> Durch diese Abbaureaktionen nimmt die Kettenlänge stark ab. Die Thermolyse oder thermische Oxidation wird auch als Gelbildungsreaktion bezeichnet. Eine Photodegradation wie von Factor et. al. beschrieben, kann bei der Bestrahlung mit Licht (insbesondere UV-Licht) zusätzlich auftreten.<sup>12</sup> Die Wechselwirkung mit UV-Licht verursacht eine Oxidation der Seitenketten und führt bei einer makroskopischen Betrachtung zur Vergilbung der Kunststoffoberfläche. Kerstin Lau identifizierte folgende Reaktionen als häufigste Abbaureaktion bei der Bestrahlung mit UV-Licht:<sup>8</sup>

- Photo-Fries-Umwandlung und Fragmentierungs- bzw. Kopplungsreaktionen
- Ringoxidation
- Angriff der Phenol-Endgruppen an den aromatischen Ringen
- Photooxidation der Methylgruppen in  $\beta$ -Stellung

Dabei ist die Photo-Fries-Umwandlung die Hauptursache für die Bildung freier Radikale. Die während der Abbaureaktion gebildeten Radikale können wiederum eine Kaskade weiterer Reaktionen auslösen. Aus diesem Grund ist eine genaue Beschreibung der Degradationsschritte von Polycarbonat erschwert.

## 2.3. Komplexchemie

Die allgemeine Definition für Koordinationsverbindung (Komplexe) besagt, dass es sich dabei um Moleküle handelt, bei denen das Zentralatom entsprechend seiner Koordinationszahl mehrere Liganden besitzt.<sup>14</sup> In der Literatur ist beschrieben, dass das Koordinationszentrum aus einem Zentralatom oder einem Zentralion (häufig ein Metallion)

besteht.<sup>14,15</sup> Des Weiteren ist die umgebende Ligandenhülle aus zum Zentralatom bindenden Ionen oder Molekülen aufgebaut. Die Anzahl der dabei chemisch gebundenen Liganden an das Zentralatom wird mit der Koordinationszahl (KZ) ausgedrückt. Bei einem gebundenen Liganden ( $KZ = 1$ ) wird von einem einzähnigen Komplex gesprochen. Bei mehreren gebundenen Liganden ( $KZ > 1$ ) wird von einem mehrzähnigen Komplex gesprochen. Die häufigsten Komplexe weisen 2, 4 oder 6 Liganden auf. Die räumliche Struktur dieser Komplexe entspricht dabei einer linearen ( $KZ = 2$ ), tetraedrischen ( $KZ = 4$ ), quadratisch-planaren ( $KZ = 4$ ) oder oktaedrischen ( $KZ = 6$ ) Anordnung. Einige Ionen weisen häufig eine bestimmte Koordinationszahl auf. So bilden  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  oder  $\text{Pt}^{4+}$  Ionen häufig 6-fach koordinierte Komplexe. Das Koordinationszentrum kann sich auch aus mehreren Zentralatomen zusammensetzen. In einem solchen Fall wird der gebildete Komplex als mehrkerniger Komplex bezeichnet.

Viele Komplexe weisen eine charakteristische Färbung auf. Das Werk „Moderne Anorganische Chemie“ befasst sich mit der Farbigkeit von Komplexen und nennt die Ligandenfeldaufspaltung als eine mögliche Ursache.<sup>16</sup> Die nachfolgende Tabelle 2.2 gibt einen kurzen Überblick möglicher farbiger Komplexe.

Tabelle 2.2.: Tabelle mit Beispielen von unterschiedlich geladenen, farbigen Komplexen.

Komplex	Färbung
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	gelb
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	rötlich-violett
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	grün
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	tiefblau
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	braun-schwarz

Einige Färbungen von Komplexen sind so charakteristisch, dass sie Eigennamen wie „Berliner-Blau“ tragen. Wie aus der Tabelle 2.2 ersichtlich, gibt es sowohl positive, negative als auch neutrale Komplexe.

Wie von B. Weber beschrieben, kommt es während der Herstellung eines Komplexes zu einer stufenweisen Anlagerung der Liganden an das Zentralatom.<sup>14</sup> Bei diesen Reaktionen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, deren Gleichgewichtskonstante auch als Komplexbildungskonstante bezeichnet wird. Je größer die Komplexbildungskonstante ist, desto beständiger ist ein gebildeter Komplex.

In vielen grundlegenden Werken zur Komplexchemie wird die Bindungsart in einer Koordinationsverbindung als kovalente, koordinative Bindung beschrieben.<sup>15,16,17</sup> Dabei erhält das Zentralatom formal freie Elektronenpaare von den umgebenden Liganden. Die dabei entstehende Bindung ist schwächer, als eine rein kovalente Bindung. Eine näherungsweise Abschätzung der Stabilität eines Komplexes kann mit Hilfe der 18-Elektronen-Regel getroffen werden. Dabei werden die Valenzelektronen des Zentralatoms

mit den Elektronenpaaren der Liganden, welche für die kovalente, koordinative Bindung bereitgestellt werden, addiert. Formal entsprechen die 18 Valenzelektronen der nächsten stabilen Edelgaskonfiguration im Periodensystem. Komplexe mit 18 Valenzelektronen sind besonders stabil.

Für eine fundierte Beschreibung des Bindungsmodells in einem Komplex gibt es unterschiedliche, sich ergänzende, Ansätze, welche in der Literatur beschrieben sind.<sup>16</sup> Die Valenzbindungstheorie geht davon aus, dass es zu einer Überlappung eines gefüllten Ligandenorbitals mit dem leeren Orbital des Zentralatoms kommt. Die räumliche Anordnung der Liganden ergibt sich dabei durch die Hybridisierung der Orbitale des Zentralatoms ( $sp^3$  hybridisierte Orbitale führen zu tetraedrisch angeordneten Komplexen,  $d^2sp^3$  hybridisierte Orbitale führen zu oktaedrisch angeordneten Komplexen). Durch diese Annahmen kann die Geometrie von Komplexen erklärt werden. Eine Erklärung der Farbspektren von Komplexen ist dadurch jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund wird die Ligandenfeldtheorie zur Beschreibung der Bindung in Komplexen genutzt. Die Ligandenfeldtheorie berücksichtigt die Wechselwirkung der Liganden mit den d-Elektronen des Zentralatoms. Durch die Wechselwirkung mit den d-Elektronen kommt es zu einer Aufspaltung der Orbitale.

Die Molekülorbital-Theorie liefert eine zusätzliche Möglichkeit, um bei Carbonyl-, Olefin- oder Stickstoffmonoxid-Komplexen die Bindungsverhältnisse zu beschreiben. Dabei kommt es zu einer Überlappung der Molekülorbitale des Liganden und des Zentralatoms. Als Folge dessen bilden sich bindende und antibindende Molekülorbitale. Die Molekülorbital-Theorie wird von Janiak et. al. ebenfalls genutzt, um die Bindungsverhältnisse in Aromatenkomplexen eingehend zu beschreiben.<sup>16</sup> In diesem Fall können die  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Ringe mit den leeren Orbitalen der Übergangsmetalle wechselwirken. Abbildung 2.7 zeigt die Strukturformel von Ferrocen, dem bekanntesten Aromatenkomplex.

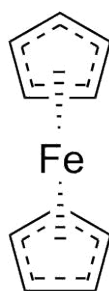


Abbildung 2.7.: Strukturformel von Ferrocen, dem ersten entdeckten Aromatenkomplex.  
(adaptiert, nach<sup>16</sup>)

Wie in Abbildung 2.7 zu erkennen, schließen die beiden aromatischen Ringe das Übergangsmetallatom ein. Aus diesem Grund werden Aromatenkomplexe auch als Sandwich-Komplexe bezeichnet.<sup>15</sup>

### 2.3.1. Metallcarbonyle

Aus dem Themengebiet der Komplexchemie ist bekannt, dass neutrale Liganden mit Übergangsmetallen stabile Komplexe bilden, wie beispielsweise Metallcarbonyle. Sowohl Riedel et. al. als auch Gade et. al. haben Metallcarbonyle als Verbindungen zwischen Metallen und dem Ligand CO beschrieben.<sup>16,18</sup> Einige Metallcarbonyle können bereits unter einfachen Laborbedingungen hergestellt werden. So reagiert bei 150-200°C und 100 bar feinverteiltes Eisen mit Kohlenstoffmonoxid und bildet einen  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Komplex. Das Bindungsmodell der Metallcarbonyle lässt sich am besten mit Hilfe der Molekülorbital-Theorie beschreiben. Der Carbonyl-Ligand fungiert in der Bindung als  $\pi$ -Akzeptor. Das bedeutet, dass der Ligand die Elektronendichte, durch die Aufnahme von Elektronen, am Zentralatom verringert. Dies ist nur möglich, da das antibindende  $\pi$ -Orbital des Liganden unbesetzt ist. Die nachfolgende Abbildung 2.8 soll das Bindungsmodell veranschaulichen.

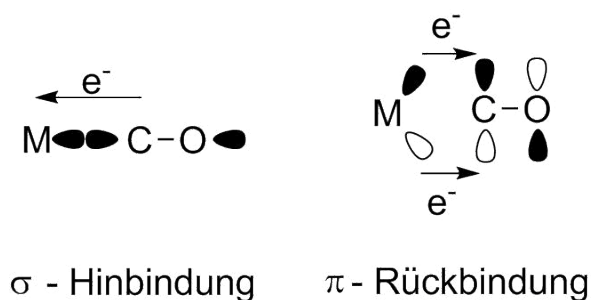


Abbildung 2.8.: Molekülorbitalschema zur Darstellung der Beiträge zur Metall-CO-Bindung. (adaptiert, nach<sup>16</sup>)

Zum einen kommt es zur Bildung einer  $\sigma$ -Bindung (Hinbindung) ausgehend vom Liganden hin zum Metall. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom (Metall). Gleichzeitig wird die Elektronendichte aus dem besetzten  $\pi$ -Orbital des Zentralatoms in das leere  $\pi$ -Orbital des CO-Liganden verschoben. Dieser Effekt wird als  $\pi$ -Rückbindung bezeichnet. Zwischen dem ersten und zweiten Schritt handelt es sich um einen synergetischen Effekt. Durch die ablaufende Hin- und Rückbindung wird die Ladungsübertragung kompensiert und es herrscht annähernd Elektroneutralität innerhalb der Bindung. Die beschriebenen Metallcarbonyle weisen häufig eine katalytische Wirkung auf. Durch thermische Energie oder UV-Strahlung können einzelne Liganden leicht ausgetauscht werden. Im Gegenzug ist eine vollständige Substitution aller Liganden selten möglich, da die Metall-Ligand-Rückbindung zu den verbliebenen Liganden verstärkt wird.

Im Bereich der Metallcarbonyle gibt es eine Vielzahl mehrzähliger Komplexe mit einer Ligandenanzahl oberhalb von 6. Zu diesen Komplexen zählen unter anderem  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ , wobei es sich bei beiden Komplexen zusätzlich um mehrkernige Komplexe handelt. Bei mehrkernigen Komplexen setzt sich das Koordinationszentrum aus

mehreren Zentralatomen zusammensetzen. Im Falle der Eisencarbonyl-Komplexe können bis zu drei Eisenionen als Zentralatome fungieren.

Das Werk „Moderne Anorganische Chemie“ befasst sich außerdem mit der Schwingungsspektroskopie an Metallcarbonylen.<sup>16</sup> Es wird gezeigt, dass die Schwingung der Carbonylband im Wesentlichen durch die Stärke der Rückbindung zum Metallzentrum beeinflusst wird. Dabei zeigen Metallcarbonyle mit einem Eisenatom als Metallzentrum eine stärkere Rückbindung und damit Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen als vergleichbare Komplexe. Die Verschiebung ist ebenfalls von der Anzahl der Metallzentren in einem Komplex abhängig. So können mit Hilfe der IR-Spektroskopie auch gebildete Metallcarbonyle, in Bezug auf die Anzahl ihrer Zentralatome, charakterisiert werden. Die nachfolgende Tabelle 2.3 zeigt die variierende Lage der Schwingungsbanden bei einer einfachen Carbonylgruppe im Vergleich zu mehrkernigen Komplexen.

Tabelle 2.3.: Tabelle der Schwingungsbanden, Vergleich der Carbonylgruppe mit unterschiedlichen Metall-Carbonylen. (adaptiert, nach<sup>16</sup>)

Carbonylgruppe bzw. Metallcarbonyl-Verbindungen	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$
C=O	2143
M–CO	2120-1850
M <sub>2</sub> –CO	1850-1750
M <sub>3</sub> –CO	1730-1620

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schwingungsbanden bei steigender Anzahl von Metallzentren zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden. Die selbe Tendenz ist bei einer steigenden Ladung am Metallatom zu beobachten. Dabei wird die Lage durch die Metall-Kohlenstoff-Bindung beeinflusst. Auf Grund der  $\pi$ -Rückbindung werden Elektronen in das antibindende CO-Orbital verschoben. Der Effekt der  $\sigma$ -Bindung wird dadurch überkompensiert und die Bindung zwischen Metall und Ligand geschwächt. Deshalb wird mit steigender Anzahl von Metallzentren eine niedrigere Energie zur Anregung der Schwingung benötigt und folglich eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet.

Neben der Art und Anzahl der Metallzentren kann die Lage der Carbonyl-Schwingung ebenfalls durch die Anzahl der Liganden beeinflusst werden. So zeigen Metallkomplexe mit einer einzigen Carbonyl-Gruppe eine starke Absorption im Bereich von 2100 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Bei Komplexen mit mehr als einer Carbonyl-Gruppe kommt es zur Kupplung der CO-Schwingung und als Folge dessen häufig zu einer Aufspaltung des Peaks.<sup>19</sup> Moore et. al. beschreibt eine Vielzahl von Eisen-Carbonyl-Komplexen.<sup>20</sup> Dabei konnte er eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen bei einer geringen Anzahl von Liganden nachweisen. Jedoch beobachtete er einen entgegengesetzten Trend sobald mehr als 10 Liganden an das Zentralatom koordinieren. Beginnend mit der Verbindung  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}]^-$  weisen

alle Eisen-Carbonyl-Verbindungen mit einer höheren Ligandenanzahl eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen auf.

### 2.4. Verbundwerkstoffe Polymer-Metall

Zu den wichtigsten Eigenschaften von Polymeren gehören zum Beispiel eine niedrige Dichte, eine hohe chemische Beständigkeit und eine gute Transparenz.<sup>21</sup> Metalle besitzen im Gegenzug eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit. Durch eine Kombination der beiden Werkstoffe in einem Verbundwerkstoff, lassen sich die Eigenschaften beider sinnvoll kombinieren. Sowohl die Metallisierung von Kunststoffbauteilen als auch das Aufbringen einer Polymerbeschichtung stellen Möglichkeiten zur Kombination beider Werkstoffe dar. Es existieren verschiedene Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen aus Polymeren und Metallen. Dazu zählt das Heiß- oder Spritzprägen, das Hinterspritzen, die physikalische Gasphasenabscheidung, die chemisch-galvanische Abscheidung oder das Kleben zur Herstellung von Polymer-Metall-Laminaten.<sup>22</sup> Die auf diese Weise hergestellten Verbundwerkstoffe werden hauptsächlich in der Automobilindustrie sowie in der Beleuchtungstechnik und Elektronik eingesetzt.<sup>23, 24</sup>

Ein entscheidendes Kriterium für die Anwendung von Polymer-Metall-Verbundwerkstoffen ist die Haftfestigkeit des Schichtsystems. Grundsätzlich können drei Formen der Adhäsion (Haftung), wie in der Arbeit von Habenicht et. al. beschrieben, unterschieden werden.<sup>25</sup> Als erstes ist die Autoadhäsion zu nennen, bei der es zu einer Haftung zwischen chemisch identischen Materialien kommt. Ursache dafür ist die Selbstdiffusion in den Grenzbereichen. Dadurch kommt es zu einer starken Verbindung zwischen den Systemschichten. Die zweite Möglichkeit der Adhäsion stellt die mechanische Adhäsion dar. Dabei kommt es zu mechanischen Verankerungen entlang von Rauheiten auf der Oberfläche. Die dritte Möglichkeit umfasst die spezifische Adhäsion wobei es zu chemischen, physikalischen oder thermodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Grenzflächen kommt.

Zusammenfassend wird die Adhäsion sowohl durch die Topografie, die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Metall, als auch durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst. Daraus resultiert, dass nicht nur eine Adhäsionsform für die Haftung verantwortlich ist. Vielmehr kommt es zu einer Kombination der genannten Anhaftungsmechanismen.<sup>26</sup>

Ein Verständnis der Adhäsion ist dabei nicht nur ein Ziel der industriellen Fertigung, sondern auch Gegenstand der universitären Forschung. Viele Forscher gehen inzwischen davon aus, dass eine Diffusion von Metallionen und eine anschließende Wechselwirkung die Ursache für die Adhäsion zwischen Metall- und Polymeroberflächen darstellt. Untersuchungen zur Diffusion von Metallionen in angrenzende Polymerschichten wurden von Gundjian et. al. und Kalnins et. al. durchgeführt. Gundjian et. al. untersuchte Verbundwerkstoffe aus Aluminium-Polyamid-Aluminium bzw. Kupfer-Polyamid-Kupfer.<sup>27</sup> Dabei konnte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine Metall-Diffusion in die angrenzende Polymerschicht nachgewiesen werden. Aluminium diffundiert bis zu einer

Tiefe von 6 nm in das umgebende Polyamid. Grundjian et. al. vermutete eine Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe des Polyamids und den Metallionen. Die Diffusion scheint sich dabei entlang der wiederholenden Kettensegmente fortzusetzen. Kalnins et. al. untersuchte die Grenzschicht Stahl/Polyethylen und konnte eine Diffusion von Eisenionen in das angrenzende Polymer nachweisen.<sup>28</sup> Der Diffusionsweg von Eisenionen in Polyethylen beträgt dabei mehrere Mikrometer.

Grundlegende Untersuchungen zur Wechselwirkung von diffundierten Metallionen in Polymerschichten wurden von Burkstrand, Faupel et. al. und Bechtolsheim et. al. durchgeführt.<sup>29,30,31,32,33</sup> In ihren Versuchen präparierten sie dünne Schichten aus Metall auf Polymeroberflächen. Dabei stellten sie fest, dass es zu einer Polymer-Metall-Komplexbildung kommt. Durch eine vorhergehende Behandlung der Oberfläche mit reaktivem Sauerstoffplasma konnte die Anbindung des Metalls an die Polymeroberfläche unterstützt werden. Es wird angenommen, dass sich bevorzugt Metall-Sauerstoff-Polymerbindungen ausbilden.<sup>31,34,35</sup> Aber auch andere Heteroatome, neben Sauerstoff, können eine koordinative Metall-Polymer-Bindung eingehen.<sup>36,37,38,39</sup>

Grundmeier et. al. beschäftigte sich ebenfalls mit der Diffusion von Metallionen sowie mit der Degradation von Polycarbonat auf Grundlage der Wechselwirkung von Schmelze und Metallionen.<sup>40</sup> Er konnte belegen, dass es zur Bildung von Fe(II)-reichen Komplexen an der Grenzphase von Polycarbonat und Eisen(II)-oxid kommt. Die gebildeten Komplexe können wiederum die thermische Degradation von Polycarbonat sowie die Quervernetzung beeinflussen. Die Degradation von Polymeren durch die Anwesenheit von unterschiedlichen Metallionen wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen eingehend untersucht.<sup>11,12,41,42</sup> Dabei kann die Anwesenheit von Metallionen die thermischen Degradation katalytisch beschleunigen. Bei der thermischen Degradation kann es auf Grund hoher Temperaturen zur Kettenspaltung, zum Abbau der Molmasse und zur Gelbfärbung kommen.<sup>5,9,10,11</sup> Durch die Diffusion von Metallionen kann es zusätzlich zur Bildung von Polymer-Metall-Verbindungen kommen sowie die Quervernetzung beeinflussen werden.<sup>40,41,42</sup> Die katalytische Degradation durch Metallionen sollte bei der Aufklärung des Mechanismus der Belagbildung berücksichtigt werden.





## 3. Methoden

### 3.1. Spektroskopische Methoden

#### 3.1.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Das hier erläuterte Prinzip der Photoelektronenspektroskopie wurde von M. Henzler und W. Göpel ausführlich beschrieben.<sup>43</sup> Durch die Bestrahlung mit hochenergetischem Licht werden Elektronen von Atomen emittiert. Um ein Elektron aus einer kernnahen Schale (Rumpfelektronen) herauszuschlagen, wird eine Lichtquelle des weichen Röntgenbereichs (Photonenenergie  $\geq 100$  eV) eingesetzt. Deshalb wird diese Spektroskopiemethode als Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) oder auch X-ray photoelectron spectroscopy bezeichnet. Der physikalische Effekt, auf dem das Herauslösen der Elektronen beruht, heißt Photoeffekt und wurde bereits 1905 von Albert Einstein postuliert.<sup>44</sup> Konkreter spricht man vom äußeren photoelektrischen Effekt, wenn Elektronen aus einer Festkörperoberfläche durch Bestrahlung herausgelöst werden. Die emittierten Elektronen werden als Photoelektronen bezeichnet. Die nachfolgende Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Emission eines Elektrons aus einem Atom am Beispiel einer Metall-Oberfläche.

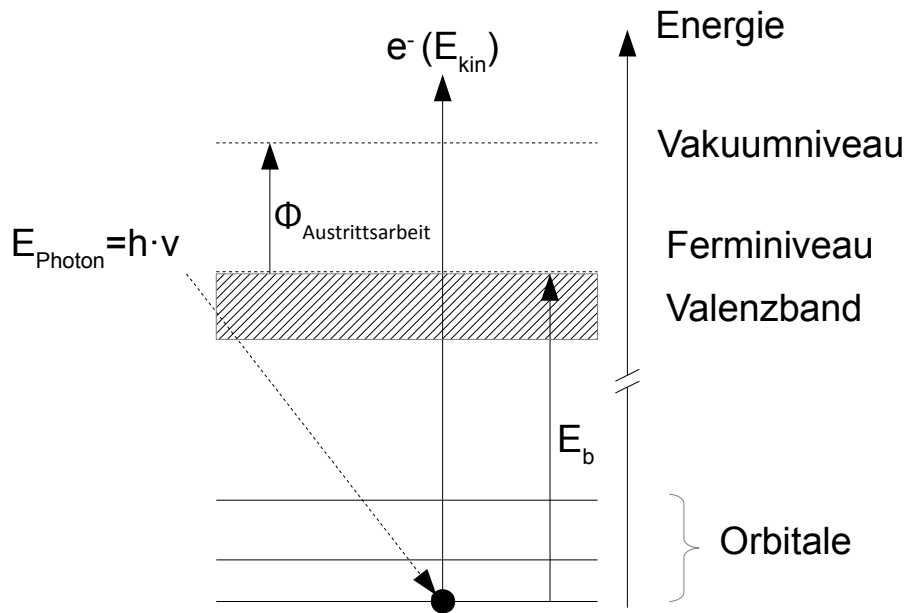


Abbildung 3.1.: Schematische Zeichnung der Anregung und Emission eines Elektrons während eines Photoelektronen-Experiments am Beispiel einer Metalloberfläche. (adaptiert, nach<sup>44</sup>)

Es wird eine Emission beobachtet, wenn die Oberfläche mit Licht einer Mindest-Energie ( $E_{Photon}$ ) bestrahlt wird. Um ein Elektron zur Emission anzuregen, müssen die Bindungsenergie ( $E_b$ ) und die Austrittsarbeit ( $\Phi$ ) aus dem Metallverbund überwunden werden. Erfolgt die Anregung der Photoelektronen mit einer höheren Energie, wird diese als kinetische Energie auf die Photoelektronen übertragen. Es ergibt sich der folgende Zusammenhang aus Gleichung 3.1:

$$E_{kin} = E_{Photon} - \Phi_M - E_b \quad 3.1$$

$\Phi_M$ : Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Festkörperverbund

$E_{Photon}$ : Anregungsenergie

$E_{kin}$ : kinetische Energie

$E_b$ : Bindungsenergie

Bei bekannter Anregungsenergie, kinetischer Energie und Austrittsarbeit lässt sich mit Hilfe der Gleichung 3.1 die Bindungsenergie der Elektronen bestimmen. Die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Festkörperoberfläche ist meist unbekannt. Bei der Betrachtung von Festkörperoberflächen ist zu berücksichtigen, dass die Austrittsarbeit ( $\Phi$ ) die

Differenz zwischen dem Fermi-niveau des Festkörpers und dem Vakuumniveau beschreibt (siehe Abbildung 3.1). Das Fermi-niveau des Festkörpers ist experimentell zugänglich, da die Probe und der Analysator das gleiche elektrische Bezugspotential aufweisen. Es kommt zu einer Angleichung des Fermi-niveaus der Probe und des Analysators. Der Ausdruck für die Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Festkörperverbund in Gleichung 3.1 muss dann durch die Austrittsarbeit des Analysators ersetzt werden.

$$E_{kin} = E_{Photon} - \Phi_A - E_b \quad 3.2$$

$\Phi_A$ : Austrittsarbeit des Analysator

Die Bindungsenergie von Elektronen im Festkörper bezieht sich ebenfalls auf das Fermi-niveau. Ein Vergleich experimentell bestimmter Bindungsenergien mit tabellierten Werten von Bindungsenergien unterschiedlicher Elemente erlaubt die qualitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche. In einem XPS-Spektrum ist die Intensität der ankommenden Elektronen gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Die Bindungsenergie wird in Elektronenvolt (eV) angegeben. Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie können zusätzlich Aussagen über mögliche chemische Bindungen getroffen werden. Des Weiteren wird von M. Henzler und W. Göpel auch der Aufbau und die einzelnen Bestandteile eines XPS-Experiments erläutert.<sup>43</sup> Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau der wichtigsten Komponenten für ein Röntgen-Photoelektronen-Experiment.

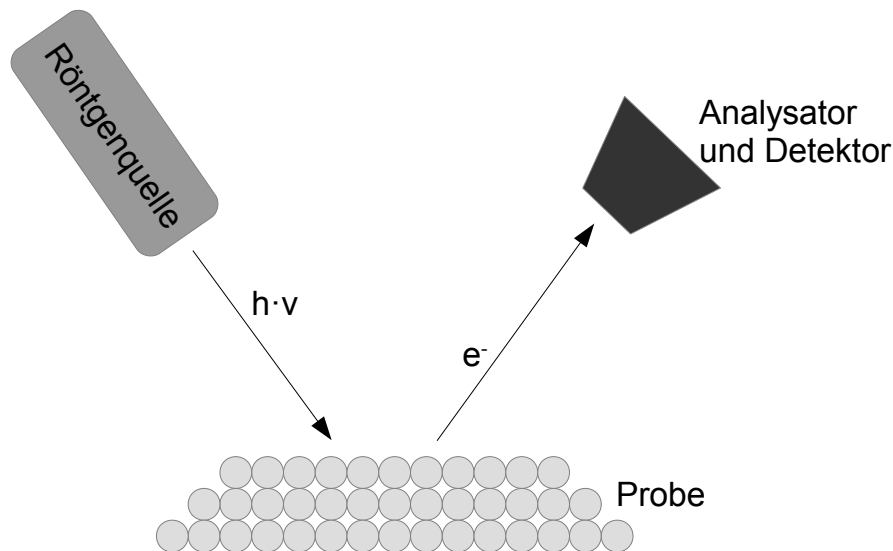


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau eines Röntgen-Photoelektronen-Experiments.

Eine wichtige Voraussetzung für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist die Durchführung der Messung im Ultrahochvakuum (UHV). Neben dem positiven Effekt, dass die Probenoberfläche rein bleibt, gibt es im Ultrahochvakuum keine Wechselwirkung der austretenden Elektronen mit einer umgebenden Atmosphäre. Die Elektronen in der Rest-Gasphase des Ultrahochvakuums weisen eine entsprechend große mittlere freie Weglänge auf. Zum Erreichen des Ultrahochvakuums sind verschiedene Pumpen notwendig. Eine mechanische Drehschieberpumpe kann einen Minimaldruck von  $10^{-1}$  Pa erreichen. Deshalb wird sie häufig als Vorpumpe, für zum Beispiel Turbomolekularpumpen, eingesetzt. Eine Turbomolekularpumpe kann einen Druck von  $10^{-7} - 10^{-9}$  Pa erreichen. Eine Ionengetterpumpe kann erst ab einem Druckbereich von  $10^{-3}$  Pa eingesetzt werden. Sie kann ebenfalls einen Druck von  $10^{-9}$  Pa erreichen.

Im Allgemeinen beträgt der Basisdruck in einer UHV-Kammer  $10^{-8} - 10^{-10}$  Pa. Neben den benötigten Pumpen gibt es eine Vielzahl weiterer Bauteile, die für den Aufbau einer Ultrahochvakuum-Anlage nötig sind. Dazu gehört unter anderem die Röntgenquelle, welche für die notwendige Röntgenstrahlung sorgt. Die emittierte Strahlung stammt entweder von einem Magnesium- oder Aluminium-Element. Die Magnesium- oder Aluminium-Oberfläche wird mit Elektronen beschossen. Die herausgelösten Elektronen aus der K-Schale werden dabei bevorzugt mit Elektronen aus der L-Schale aufgefüllt. Das während des Überganges von der K- in die L-Schale freigesetzte Röntgenlicht wird auf die Probenoberfläche geleitet. Parallel kann das Auftreten von Bremsstrahlung beobachtet werden. Diese wird jedoch zum größten Teil am Ausgang der Röntgenquelle herausgefiltert und tritt im späteren Spektrum nur als intensitätsschwaches, kontinuierliches Hintergrundrauschen auf. Die nach der Wechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und der Röntgenstrahlung emittierten Photoelektronen werden mit Hilfe eines Halbkugelanalysator detektiert. Dabei handelt es sich um zwei konzentrisch angeordnete Halbkugelelemente. Zwischen den beiden Halbkugelelementen wird ein elektrisches Feld angelegt. Durch das äußere angelegte elektrische Feld werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen. Die Elektronen werden vor dem Passieren des Halbkugelanalysators auf eine konstante kinetische Energie verzögert. Diese wird als Passenergie bezeichnet. Anschließend treffen die Elektronen auf die Detektoroberfläche. Bei dem Detektor kann es sich um eine Elektrode zur direkten Strommessung handeln. Der Elektrode vorgeschaltet befindet sich ein Sekundärelektronenvervielfacher (bestehend aus 10-16 Einzel-Dynoden).

Weitere Bestandteile eines Vakuumsystems können sein:

- Gaseinlassventile mit Zuleitungen
- Abpumpleitungen
- eine Hauptkammer für spektroskopische Untersuchungen
- Transfersystem zur Bewegung der Proben im UHV
- eine Präparationskammer mit Verdampfer zum Abscheiden dünner Schichten
- eine Schleuse zum Einsetzen und Entnehmen der Probe
- ein Proben-Heizsystem

Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden in einer Multiprobe-UHV-Anlage von Omicron gemessen. Bei der Röntgenquelle handelt es sich um eine Standard-Röntgenquelle des Typs DAR 400 von Omicron. Für die durchgeführten XPS-Experimente wurde ausschließlich Aluminium- $K_{\alpha}$ -Strahlung verwendet. Es wurde mit einer Anodenspannung von 14 kV und einem Emissionsstrom von 15 mA gearbeitet. Als Analysator wurde ein Halbkugelanalysator der Bauart EA 125 von Omicron eingesetzt, welcher in einem Winkel von  $45^{\circ}$  zur Probennormalen angebracht ist. Für die Probenpräparation steht eine Keramik-Widerstandsheizung zur Verfügung, mit deren Hilfe Temperaturen bis  $900^{\circ}\text{C}$  erreicht werden können. Für die Herstellung dünner Eisen-Schichten wurde ein Metallverdampfer des Typs AFM3/4 von Omicron verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software „CasaXPS®“.

### 3.1.2. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

J. Böcker und J. Hollas haben das Messprinzip und den Aufbau eines IR-Experiments eingehend beschrieben.<sup>44, 45</sup> Der Bereich der Infrarot-Spektroskopie umfasst den größten Spektralbereich ( $1\ \mu\text{m} - 1\ \text{mm}$ ) von allen spektroskopischen Methoden. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie ist es möglich Informationen über den molekularen Aufbau eines Moleküls zu erhalten. In einem eingeschränkteren Bereich von  $2,5\ \mu\text{m} - 50\ \mu\text{m}$  (mittleres Infrarot) können Atome und Moleküle zur Schwingung und Rotation angeregt werden. Ein Molekül besitzt dabei mehrere Schwingungsmöglichkeiten. Moleküle ohne äußere Anregung schwingen ebenfalls, jedoch mit einer definierten Frequenz, der Resonanzfrequenz. Diese ist von der Atommasse und der chemischen Bindungsstärke zwischen den Atomen abhängig.

Wenn die Frequenz der Strahlung der Resonanzfrequenz der Molekülschwingung entspricht, sind Wechselwirkung und Energieübertragung auf das Molekül möglich. Die Auswahlregel besagt, dass ein Molekül nur Infrarotstrahlung absorbiert, wenn sich sein Dipolmoment ändert. Ein verändertes Dipolmoment ist die Folge einer Wechselwirkung

der Molekülschwingung mit dem elektrischen Vektor des eingestrahltten Lichtes. Vereinfacht kann festgehalten werden, dass alle Molekülschwingungen mit sich änderndem Dipolmoment IR-aktiv sind (zum Beispiel  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) und folglich Moleküle ohne Änderung des Dipolmomentes (wie zum Beispiel  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Metalle, Edelgase) IR-inaktiv sind. Komplexe Moleküle weisen auf Grund der unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Einzelbindungen eine Vielzahl an Schwingungsmöglichkeiten auf, wie zum Beispiel Valenz-, Rocking-, Twist-, und Wagging-Schwingungen. Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Übersicht unterschiedlicher Schwingungen.

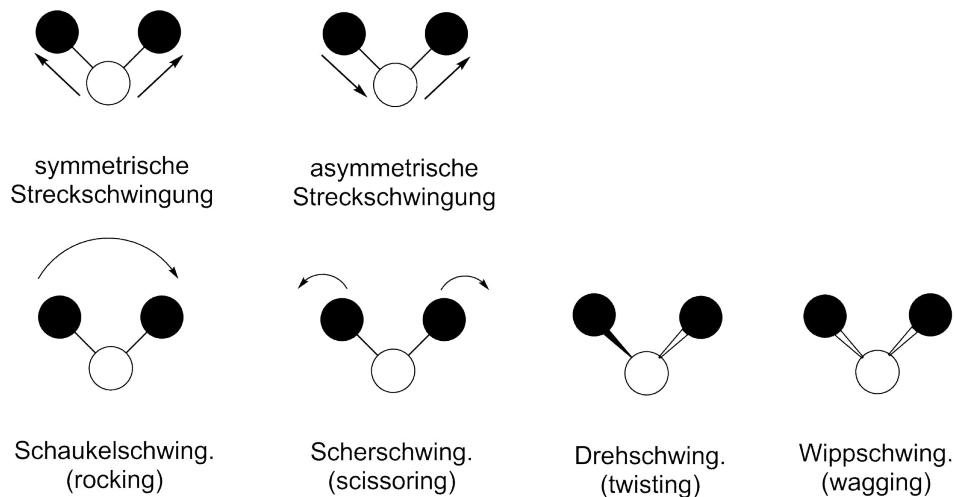


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung unterschiedlicher Schwingungsmöglichkeiten von Molekülen.

Als Folge von Überlagerungen aus Ober- und Kombinationsschwingungen ist es häufig nicht möglich, einzelne Schwingungen im unteren Bereich des Spektrums (unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) unabhängig voneinander auszuwerten. Dieser Bereich wird auch als Fingerprint-Bereich bezeichnet.

Für die Durchführung der Infrarot-Spektroskopie wird ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer verwendet. Dieses bietet eine hohe Aufnahmegeschwindigkeit sowie eine gute Nachweisgrenze und Genauigkeit. Als Anregungsquelle dient in der Regel ein Nernst-Stift oder ein Globar (Glühstab aus Siliciumcarbid). Als Detektoren können Thermoelemente, pyroelektrische Detektoren oder eine Golay-Zelle verwendet werden. Zusätzlich ermöglicht ein eingebautes Michelson-Interferometer die Messung ohne die spektrale Zerlegung des Lichtes durchzuführen. Mit Hilfe des Interferometers wird ein Interferenzsignal aufgezeichnet (Interferogramm). In dem erhaltenen Interferogramm ist die Intensität gegen die Weglängendifferenz aufgetragen. Dieses kann dann mittels Fourier-Transformation (Frequenzanalyse) in ein Spektrum umgerechnet werden. In Abbildung 3.4 ist der schematische Aufbau eines Interferometers dargestellt.

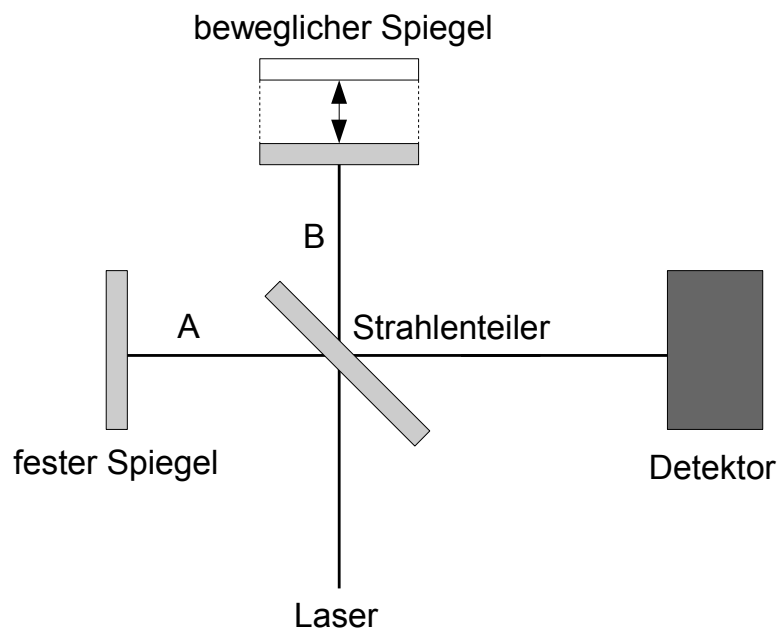


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers mit beweglichem und festem Spiegel. (adaptiert, nach<sup>45</sup>)

Der Hauptteil eines Interferometers besteht aus einem festen und einem beweglichen Spiegel, sowie einem Strahlenteiler. Über den Strahlenteiler gelangt der Teilstrahl A auf den festen Spiegel. Teilstrahl B gelangt auf den beweglichen Spiegel, dessen Position während der Messung variiert wird. Über weitere optische Einheiten werden die beiden

Teilstrahlen wieder zusammengeführt. Solange die Abstände der beiden Spiegel zum Strahlenteiler gleich sind, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz beim Zusammenreffen der beiden Strahlen. Diese Position wird als Weißlichtposition bezeichnet. An diesem Punkt kann das größte Messsignal erhalten werden. Als Folge der Spiegelbewegung kann es auch zu destruktiver Interferenz kommen.

Mit Hilfe eines Lasers ist es möglich die Position des beweglichen Spiegels exakt zu bestimmen. Eine weitere Modifikation der IR-Spektroskopie bietet die ATR-Einheit (abgeschwächte Totalreflexion). Die ATR-Einheit ermöglicht im Gegensatz zur reinen FTIR-Spektroskopie eine schnelle Probenpräparation. Die Präparation von Presslingen für die Analyse von Feststoffen ist nicht nötig. Es sind auch unlösliche Proben, sowie Öle und Fette IR-spektroskopisch zugänglich. Bei der ATR-Spektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit Hilfe einer Anpressvorrichtung auf einen Kristall gepresst. Bei dem Kristall handelt es sich häufig um einen Germanium-Kristall, welcher einen relativ hohen Brechungsindex aufweist. Während des Einstrahlens kommt es zur abgeschwächten Totalreflexion. Bei der abgeschwächten Totalreflexion wird Licht durch ein Medium A mit einem hohen Brechungsindex auf ein Medium B mit einem kleineren Brechungsindex gelenkt. Der Einfallswinkel ist dabei größer als der kritische Einfallswinkel, welcher dem Grenzwinkel der Totalreflexion entspricht. An der Grenzfläche wird die ankommende Strahlung fast vollständig reflektiert (siehe Abbildung 3.5).

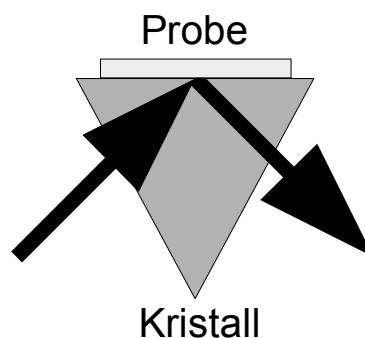


Abbildung 3.5.: ATR-Kristall mit Strahlengang unter abgeschwächter Totalreflexion. (adaptiert, nach<sup>45</sup>)

Ein kleiner Anteil der Strahlung dringt jedoch in das angrenzende Medium (die Probe) ein. Bei der nächsten Reflexion im Kristall wiederholt sich der Vorgang. Das dabei erhaltene Reflexionsspektrum ist dem Transmissionsspektrum ähnlich. Es kann während der Messung zu Mehrfach-Reflexionen im Kristall kommen. Eine große Bandbreite zur Nutzung bietet die ATR-FTIR-Spektroskopie, als Kombination der beiden erläuterten Methoden. Die in dieser Arbeit gezeigten IR-Spektren wurden mit einem ATR-FTIR-



Spektrometer (ein Alpha Platinum ATR) der Firma Bruker aufgenommen. Die vorgenommenen Messungen fanden unter Umgebungsbedingungen statt.

### 3.1.3. Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

J. Hollas erläutert, dass für die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) die Probenoberfläche mit hochenergetischen Elektronen (50 eV-3 keV) beschossen wird.<sup>44</sup> Die daraus resultierende Emission der Elektronen beruht auf dem Auger-Effekt. Der Auger-Effekt ist ein strahlungsloser Übergang in der Elektronenhülle. Nachfolgend ist ein Beispiel für den Auger-Effekt beschrieben. Durch die externe Anregung wird ein Elektron aus der kernnahen K-Schale herausgelöst. Daraufhin wird das entstandene Loch von einem Elektron aus der L-Schale aufgefüllt. Während des Überganges aus der L- in die K-Schale wird Energie auf ein Elektron in der M-Schale übertragen. Die übertragene Energie ermöglicht das Herauslösen eines Elektrons aus der M-Schale. Die dadurch zur Emission angeregten Elektronen werden als Auger-Elektronen bezeichnet. Neben dem KLM-Übergang im genannten Beispiel sind weitere Übergänge wie der LMM-Übergang oder der LLM-Übergang möglich. Die Auger-Elektronen weisen eine charakteristische Energie auf, die unterschiedlichen Elementen zugeordnet werden kann. Daraus ergibt sich die Möglichkeit mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche zu treffen. Des Weiteren handelt es sich bei dieser Spektroskopie-Methode um eine oberflächensensitive Messmethode, die im Ultrahochvakuum durchgeführt wird. Zusätzlich zur Elementanalyse können die emittierten Auger-Elektronen in einem Rasteraugermikroskop zur Bildgebung genutzt werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Auger-Spektren wurden mit Hilfe des Omicron UHV Nanoprobe System aufgenommen. Informationen bezüglich der Topografie konnten über das Rasterelektronenmikroskop gewonnen werden.

### 3.1.4. UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie ist ein Verfahren, welches zur optischen Molekülspektroskopie gehört. J. Böcker beschreibt das Prinzip der UV/Vis-Spektroskopie.<sup>45</sup> Dabei wird die Probe mit elektromagnetischen Wellen des ultravioletten (UV) und des sichtbaren (Vis) Lichts bestrahlt. Durch die Wechselwirkung mit der einfallenden Strahlung kommt es zu Elektronenübergängen. Bei dem erhaltenen Spektrum kann es sich entweder um ein Absorptionsspektrum oder ein Emissionsspektrum handeln. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie können Informationen über die Farbe und die chemische Zusammensetzung einer Probe gewonnen werden.<sup>46</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden UV/Vis-Messungen mit Hilfe eines Cary 5000 Spektrometers der Firma Agilent durchgeführt. Der Vorteil dieses Spektrometers liegt in der Variabilität des Messwinkels. Die Proben wurden unter einem Einfallswinkel von 45° gemessen. Dadurch ist es möglich auch dünne Schichten ohne den Einfluss von Interferenz-Effekten zu untersuchen.

## 3.2. Mikroskopische Methoden

### 3.2.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie stellt eine Form der Rastersonden-Verfahren dar. J. Vickermann und H.-J. Hunger beschreiben das Messprinzip und den Aufbau eines AFM-Experimentes.<sup>47,48</sup> Dabei wird die Werkstoffoberfläche punktwise und rasterförmig mit Hilfe einer mechanischen Sonde abgetastet. Der Informationsgewinn bezieht sich dabei auf die oberste Atomlage. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie oder Lichtmikroskopie können Strukturen dargestellt werden, die im Größenbereich weniger Nanometer liegen. Die nachfolgende Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

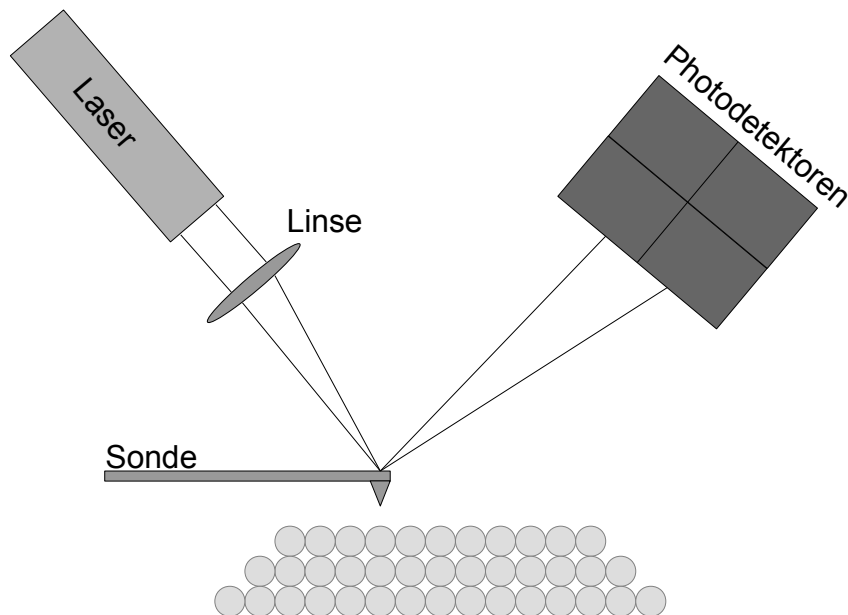


Abbildung 3.6.: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskop-Experiments.

In Abbildung 3.6 ist deutlich die Sondenspitze, welche auf dem Hebelarm befestigt ist, zu erkennen. Die Spitze besteht im Idealfall aus wenigen Atomen. Ein Laserstrahl wird mittels einer Linse fokussiert auf die Rückseite des Hebelarmes gelenkt. Der Hebelarm wird als Cantilever bezeichnet und gleicht in seiner Funktionsweise einer weichen Feder. Von der Rückseite des Cantilevers wird der Laserstrahl auf vier gegeneinander geschaltete Photodioden reflektiert. Die Photodetektoren messen ein auslenkungs- und abstandsabhängiges elektrisches Differenzsignal.

Während die Sondenspitze die Probenoberfläche abrastert kann es zu Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probenoberfläche kommen. Diese Wechselwirkungen können kurzreichweitig oder langreichweitig und repulsiv oder attraktiv sein. Auf Grund der Wechselwirkung kommt es zu einer Biegung des Cantilevers. Mit Hilfe des einfallenden Laserstrahls kann die Biegung des Cantilevers nachvollzogen werden. Der Cantilever ruht auf einem piezoelektrischen Kristall. Durch die implizierte Bewegung des Kristalls wird der Cantilever wieder in seine Ausgangsposition zurückgesetzt. Das erhaltene Diagramm trägt die Kraft der Wechselwirkung gegen den Abstand der Sonde zur Probenoberfläche auf. Für die Untersuchung der Probenoberfläche stehen 3 unterschiedliche Modi zur Verfügung. Nachfolgend sind in Abbildung 3.7 die möglichen Modi schematisch dargestellt.

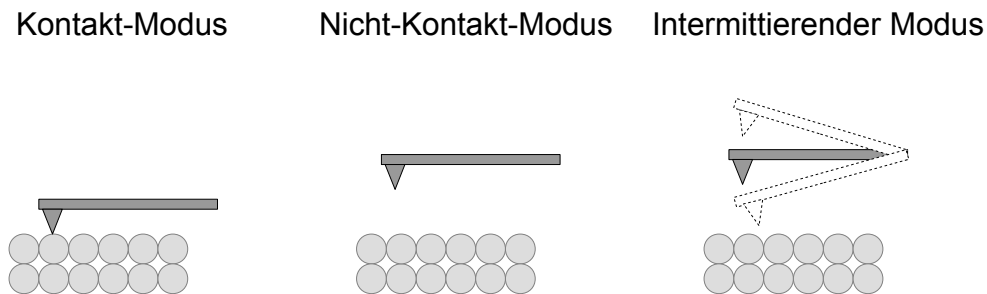


Abbildung 3.7.: Darstellung der unterschiedlichen Modi: Kontakt-Modus, Nicht-Kontakt-Modus, intermittierender Modus.

Der erste Modus ist der Kontakt-Modus, wobei die Sondenspitze in direktem mechanischen Kontakt zur Probenoberfläche tritt. Dabei können zwei weitere Unterformen des Kontakt-Modus unterschieden werden. Im ersten Fall wird der piezoelektrische Kristall in dem Maße bewegt, dass die Kraft der Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probenoberfläche immer gleich einem voreingestellten Wert ist. In diesem Fall handelt es sich um den Constant-Force-Modus. Neben dem Constant-Force-Modus gibt es noch den Constant-Height-Modus. Dabei wird die direkte Auslenkung des Cantilevers genutzt um die Oberfläche abzubilden. Im Gegensatz zum Kontakt-Modus wird beim Nicht-Kontakt-Modus die Sondenspitze in einem Abstand (10-100 nm) über die Probenoberfläche geführt. Während dessen oszilliert der Cantilever bei einer hohen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz. Durch die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche kommt es zu einer Änderung der Schwingungsfrequenz. Es kann eine Phasenverschiebung zwischen der Anregung und der Schwingung beobachtet werden. Diese Methode wird genutzt, um langreichweitige attraktive Kräfte zu messen. Die Messung wird häufig im Vakuum durchgeführt. Sie eignet sich für weiche Materialien oder lose gebundene Adsorbate. Der Tapping-Modus stellt die am häufigsten genutzte Methode dar, da die Vorteile des Nicht-Kontakt- und Kontakt-Modus kombiniert werden. Der Tapping-Modus wird auch als intermittierender Modus bezeichnet. Gleichfalls zum Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever zur Schwingung nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Dabei treten die Probenoberfläche und die Spitze während der Schwingung in direkten Kontakt. Die auftretenden Wechselwirkungen zwischen der Probenoberfläche und der Spitze führen zu einer Änderung der Schwingungsfrequenz. Wichtige Vorteile gegenüber den zwei weiteren Modi sind die weitestgehend zerstörungsfreie Untersuchung der Probenoberfläche, sowie das Messen unter Umgebungsbedingungen.

Für die Messungen wurde ein AFM Dimention<sup>T</sup> M3100 von der Firma Digital Instruments verwendet. Während der Messungen wurde der Tapping-Modus gewählt, da größtenteils weiche Polymeroberflächen unter Umgebungsbedingungen untersucht wurden. Die Auswertung der AFM-Aufnahmen erfolgte mit dem Programm „SPIP<sup>TM</sup>“.

#### 3.2.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In dem Buch Werkstoffanalytische Verfahren wird die Rasterelektronenmikroskopie eingehend erläutert.<sup>47</sup> Im Unterschied zu einem Rasterkraftmikroskop wird bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM oder engl. scanning electron microscope SEM) die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die dabei entstehenden Wechselwirkungen zwischen der Probenoberfläche und dem Elektronenstrahl werden für die Bildgebung genutzt. Auf Grund der Wechselwirkung kann es zur Erzeugung und Emission von Sekundärelektronen kommen. Diese stammen aus den obersten Atomlagen und liefern somit Informationen über die Proben-Topografie. Neben der Emission von Sekundärelektronen können auch zurückgestreute Elektronen auftreten. Da zurückgestreute Elektronen stärker mit dem umgebenden Material wechselwirken, können durch deren Detektion Materialkontraste verdeutlicht werden. Durch die Wechselwirkung des Elek-

tronenstrahls mit der Probenoberfläche kann es weiterhin zur Emission von Röntgenstrahlung kommen. Dieses Phänomen wird bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ausgenutzt. Die emittierte Röntgenstrahlung kann vor allem zur Elementanalyse eingesetzt werden. Ein Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie liegt in der hohen Tiefenschärfe der erzeugten Abbildungen. Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen wurden mit dem Helios Nanolab 600 der Firma FEI aufgenommen. Das Helios Nanolab 600 verfügt über einen fokussierten Galliumionenstrahl (FIB) mit dessen Hilfe präparative Schnitte in die Probenoberfläche möglich sind.

## 3.3. Weitere Methoden

### 3.3.1. Gelpermeationschromatografie (GPC)

Bei der Gelpermeationschromatografie (GPC) handelt es sich um eine Größenausschluss-Chromatographie (size exclusion chromatography, SEC), die nicht-destruktiv und nicht-interaktiv erfolgt. B. Tieke und H.-G. Elias haben das Messprinzip eines GPC-Experiments erläutert.<sup>3, 49</sup> Das Ziel einer GPC-Messung ist sowohl die Fraktionierung als auch die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung eines zu untersuchenden Polymers. Dabei wird die Probe zuerst in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird die gelöste Substanz mit einem organischen Eluenten (Flussmittel) kontinuierlich durch eine Edelstahlsäule gespült. Die Edelstahlsäule ist mit einem kugelförmigen, porösen Träger gefüllt. Als Füllmaterial werden zum Beispiel Glaskugeln oder hochvernetzte Gele wie Polystyrol, Dextran oder Polyacrylamid verwendet. Die Porengröße des Füllmaterials beträgt meist zwischen 5 und 500 nm. Dabei wird das Trägermaterial in der Säule als stationäre Phase bezeichnet und der Eluent, mit der flüssigen Probe, als mobile Phase. Zur Bestimmung der Konzentration der austretenden Eluatlösung wird der Brechungsindex oder die Ultraviolett-Absorption der mobilen Phase detektiert.

Das Messprinzip der Gelpermeationschromatografie beruht auf der Trennung der Polymerketten nach ihrem hydrodynamischen Volumen, beziehungsweise ihrer effektiven Molekülgröße in einem Lösungsmittel. Die Detektion der Molekülgröße erfolgt, im Unterschied zur Konzentrationsbestimmung, über die Messung der Lichtstreuung oder Viskosität. Im Chromatogramm wird das Detektionssignal gegen das Elutionsvolumen  $V_e$  aufgetragen. Abbildung 3.8 zeigt die schematische Funktionsweise einer GPC-Säule.

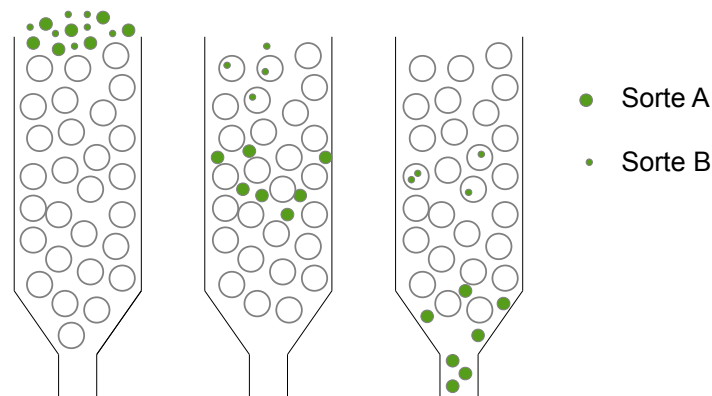


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung eines Gelpermeationschromatografie-Experiments. (adaptiert, nach<sup>3</sup>)

Während der Messung dringen die kleinen Moleküle (Sorte B) in die Poren des porösen Trägermaterials ein und bewegen sich mittels Diffusion durch die stationäre Phase. Die großen Moleküle (Sorte A) verbleiben hingegen in der mobilen Phase. Aus diesem Grund werden zuerst die großen, langkettigen Moleküle aus der GPC-Säule ausgetragen und im Anschluss die kleinen, kurzen Moleküle. Damit eine eindeutige Analyse möglich ist, darf es zu keiner Wechselwirkung der Moleküle mit dem porösen Trägermaterial kommen. Da die Gelpermeationschromatografie keine Absolutmethode ist, muss zu Beginn der Messung eine Eichung mit einem geeigneten Polymer, mit einer engen Molekulargewichtsverteilung vorgenommen werden. Das Eichverfahren wurde von H.-G. Elias wie folgt beschrieben.<sup>49</sup> Als Eichbeziehung wird der praktisch lineare Zusammenhang zwischen dem Elutionsvolumen und dem Logarithmus der Molmasse in einem gegebenen Volumenbereich genutzt (siehe Gleichung 3.3).

$$\log M = a - b \cdot V_e \quad 3.3$$

$M$ : molare Masse

$V_e$ : Elutionsvolumen

$a, b$ : Konstanten

Die Eichbeziehung gilt nur für Polymere gleicher Konstitution und Konfiguration, bei gleicher Temperatur, im gleichen Lösungsmittel und bei Verwendung der gleichen GPC-Säule für alle Untersuchungen. Mit Hilfe des gemessenen Elutionsvolumens und der Eichkurve lässt sich die logarithmische Molmasse berechnen. Die logarithmische Molmasse wird dann in einer Verteilungskurve gegen die Konzentration aufgetragen (siehe nachfolgende Abbildung 3.9).

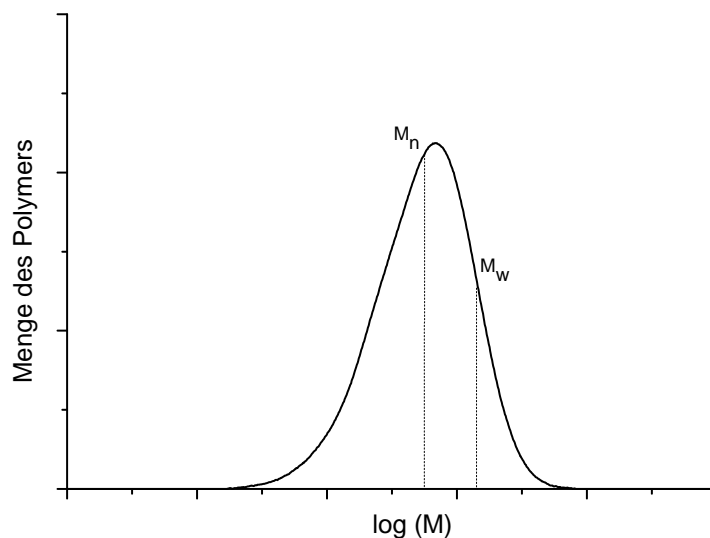


Abbildung 3.9.: Darstellung der Molmassenverteilung mit dem gewichtsgemitteltem und zahlengemitteltem Molekulargewicht.

Da Polymere keine exakte Molmasse aufweisen, wird immer eine Verteilungskurve gemessen. Die Verteilungskurve und die sich daraus ergebenden unterschiedlichen Molmassen wurden von B. Tieke eingehend erläutert.<sup>3</sup> Aus der Verteilungskurve lassen sich wie abgebildet unterschiedliche Mittelwerte der Molmasse entnehmen. Neben dem Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ , Gleichung 3.4) gibt es auch das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ , Gleichung 3.5). Das Zahlenmittel des Molekulargewichts berechnet die Molmasse, die ein zufällig ausgewähltes Molekül im Durchschnitt hat. Wird hingegen eine zufällige Monomereinheit ausgewählt und die Molmasse dieses Moleküls bestimmt, handelt es sich dabei um das Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad 3.4$$

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad 3.5$$

$N_i$ : Anzahl an Makromolekülen mit Repetiereinheit entsprechend i

Aus dem Quotienten der beiden Molekulargewichtswerte lässt sich der Wert für die Polydispersität bestimmen. Die Polydispersität ist ein Maß für die Breite der Verteilungsfunktion und damit auch für die Kettenlängenverteilung. Erreicht der Wert für die Polydispersität 1, liegt eine monodisperse Verteilung vor. Die in dieser Arbeit gezeigten GPC-Messungen wurden mit dem Knauer2-System (Waters 515 HPLC Pumpe, Knauer Smartline RI Detector 2300, Marathon Autosampler Knauer) gemessen. Zur Eichung wurde ein Polystyrol Standard von PSS verwendet. Da keine Eichung mit einem Polycarbonat Standard durchgeführt wurde, sind die erhaltenen Molmassen nicht als Absolutwerte zu betrachten. Das verwendete Flussmittel war THF.



## 4. Probenpräparation

### 4.1. Herstellung von Presslingen

Um die Wechselwirkung zwischen ruhender Schmelze und Metalloberfläche untersuchen zu können, wurden Presslinge hergestellt. Die Herstellung erfolgte durch die Projektpartner des Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit in Darmstadt und ist in der nachfolgend zitierten Dissertation von Sascha Sedelmeier ausführlich erläutert.<sup>50</sup> Für die Herstellung der Presslinge wurde eine hydrostatische Presse genutzt. An der Presse konnten reproduzierbare Temperaturen, Drücke und Verweilzeiten eingestellt werden.

Im ersten Schritt wurden Stahlrohlinge in die Pressvorrichtung eingelegt. Die Rohlinge bestehen aus einem handelsüblichem Stahl (1.2379). Dieser wird zu den chromhaltigen Kaltarbeitsstählen gezählt (ca. 11,8% Chrom), welche häufig in der Industrie eingesetzt werden. Die Oberfläche des Stahlrohlings wurde vor dem Einsatz in der Presse geschliffen und poliert (die Körnung des Poliermittels im letzten Polierschritt betrug  $3\text{ }\mu\text{m}$ ). Danach wurde Polycarbonat-Granulat (Makrolon 2408) eingefüllt, die Presse verschlossen und die Proben für 15 Minuten bei 150 bar verpresst. Die Temperatur während des Pressens betrug  $280^{\circ}\text{C}$ . Im Anschluss wurden die Proben in einem Abschälfestigkeits-Versuch aufgebrochen. Die nachfolgende Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft einen hergestellten Pressling, sowie die freigelegten Oberflächen (Seite A und Seite B) nach dem Abschäl-Versuch.

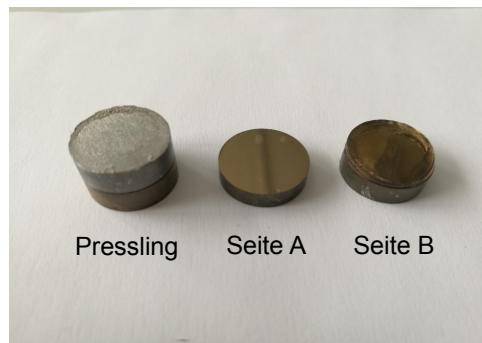


Abbildung 4.1.: Lichtbild eines Presslings und der zwei unterschiedlich freigelegten Oberflächen nach dem Abschäl-Versuch.

Bei der ersten freigelegten Oberfläche (Seite A) schien bei optischer Betrachtung kein Polycarbonat auf der Oberfläche zu haften. Hingegen verblieb eine dicke Polycarbonatschicht auf der zweiten freigelegten Oberfläche (Seite B).

Diese Seite wurde in einem anschließenden Versuch mit dem Lösungsmittel Dichlormethan in Kontakt gebracht. Bei Dichlormethan handelt es sich um ein gutes Lösungsmittel für Polycarbonat. Die Probe wurde für einen Zeitraum von 30 Minuten in ein Becherglas mit Dichlormethan gelegt. Dabei war bereits nach 10 Minuten keine Polymerschicht auf der Pressling-Oberfläche mit dem Auge erkennbar. Anschließend wurde die Probenoberfläche mehrmals mit sauberem Dichlormethan gespült. Abbildung 4.2 zeigt die schematische Probenpräparation.

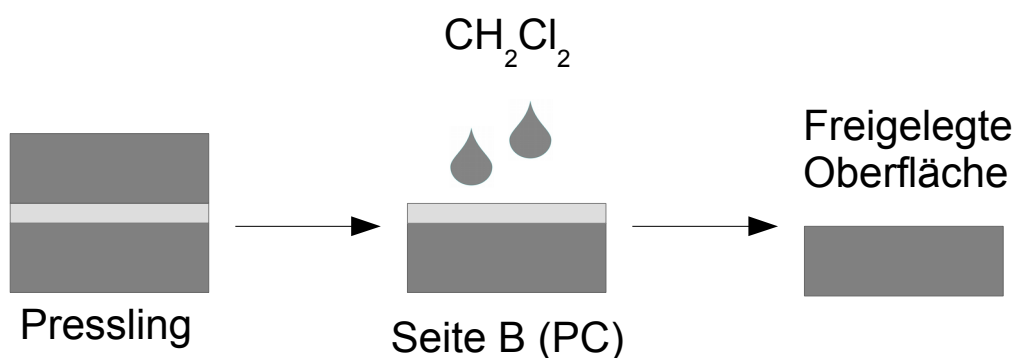


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Behandlung der Probenoberfläche von Seite B mit Dichlormethan.

Die freigelegten Oberflächen wurden mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert.

## 4.2. Herstellung dünner Schichten

Für die Herstellung dünner Polymerschichten aus Polycarbonat wurde Makrolon 2408 verwendet. Makrolon 2408 weist eine geringe Zugabe von Additiven auf. Bei den verwendeten Metallsubstraten handelte es sich um Eisen-Folie, Chrom-Folie und Stahlrohlinge. Die Metalloberflächen wurden vor dem Aufbringen der Polymerschichten mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Die nachfolgende Tabelle 4.1 fasst die wichtigsten Daten der verwendeten Metallsubstrate zusammen.

Tabelle 4.1.: Tabelle der verwendeten Metallsubstrate.

Name	Hersteller	Reinheit in %
Eisen-Folie	MaTeck	99,99%
Chrom-Folie	MaTeck	99,95%
Stahl(1,2379)	Uddeholm AG	Fe-Gehalt 84,5 wt%, Cr-Gehalt 11,8 wt%

Im ersten Schritt wurde Polycarbonat in Dichlormethan gelöst. Dafür wurden 0,2 g Polycarbonat eingewogen und in 3 ml Dichlormethan gelöst. Die Stammlösung wurde im Anschluss auf eine Konzentration von  $5 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$  verdünnt. Im nächsten Schritt wurden mit Hilfe einer Eppendorfpipette 0,3 ml Polycarbonatlösung auf die Substratoberfläche aufgetropft. Nach dem Aufbringen verdampfte das Lösungsmittel unter Luft-Atmosphäre innerhalb weniger Sekunden. Auf der Metalloberfläche verblieb eine dünne Polymerschicht. Die Polymerschicht weist im Mittel eine Dicke von  $4,4 \mu\text{m}$  auf. Anschließend wurden die Proben in einem Muffelofen bei  $280^\circ\text{C}$  für 2 Stunden unter Umgebungsbedingungen getempert. Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau der Probenpräparation.

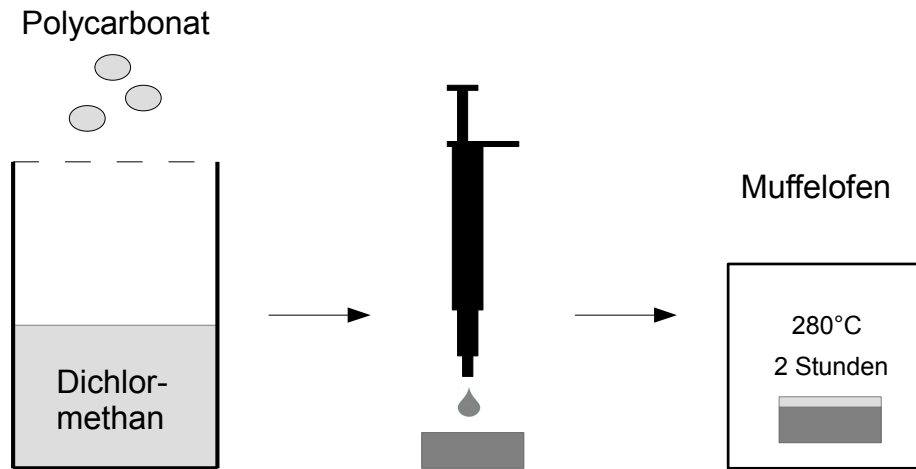


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der Präparation dünner Schichten, 1.Schritt: Herstellung einer Polycarbonatlösung, 2.Schritt: Auftropfen dünner Schichten und 3.Schritt: Tempern im Muffelofen.

Die dünnen Schichten wurden vor und nach dem Tempern mittels XPS, AES, REM, und AFM untersucht.

### 4.3. Aufdampfversuche von Eisen

Ergänzend zur Untersuchung der Presslinge und der dünnen Polycarbonatschichten sollte ebenfalls die Wechselwirkung von dünnen aufgedampften Eisenschichten mit Polycarbonat untersucht werden. Zur Vorbereitung der Aufdampfversuche wurden dünne Polycarbonatschichten auf Silizium-Substraten präpariert. Zu diesem Zweck wurde die Silizium-Oberfläche mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurde Folie aus Polycarbonat auf der Silizium-Oberfläche appliziert und diese gemeinsam im Muffelofen bei 150°C für 30 Minuten erhitzt. Das erweichte Polycarbonat legte sich gleichmäßig auf die Silizium-Oberfläche. Anschließend wurde die Silizium-Polycarbonat-Probe in eine Ultrahochvakuum-Anlage überführt. Für die Aufdampfversuche wurde ein Metallverdampfer des Typs AFM 3/4 von Omicron verwendet, welcher sich an der Präparationskammer der UHV-Anlage befindet. Als Eisensubstrat wurde ein Eisenstab der Firma Goodfellow (Reinheit 99,95%, Länge 21 mm, Durchmesser 2,0 mm) eingesetzt. Die Silizium-Polycarbonat-Probe wurde mittig vor dem Metallverdampfer positioniert. Zwischen dem Substrat, welches verdampft werden soll und der Probenoberfläche befindet sich ein Shutter. Dabei handelt es sich um eine Edelstahl-Klappe, welche als

Abdeckung dient. Nach dem Öffnen des Shutters wurde die Probenoberfläche für 1 bzw. 2 Minuten mit Eisen bedampft. Ein Bedampfen ist nur möglich, wenn der Eisenstab ausreichend erhitzt wird. Aus diesem Grund musste bei Versuchsbeginn eine Spannung von 800 V eingestellt werden. Der dabei beobachtete Emissionsstrom beschreibt die Anzahl der Elektronen, welche den Eisenstab verlassen. Für den Verdampfungsvorgang wurde ein Emissionsstrom von 14 mA beobachtet. Anschließend wurde die Probe zurück in die Hauptkammer überführt und dort bei 200°C für 1 Stunde getempert. Sowohl vor und nach jedem Prozessschritt wurden die Proben mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht.

## 4.4. Synthese von Polymer-Metall-Verbindungen

Vor Beginn der Synthese wurde das Lösungsmittel Dichlormethan durch Destillation gereinigt. Dafür wurde ein Rotationsverdampfer genutzt. Anschließend wurden 13,97 g Polycarbonat (Makrolon 2408) in 75 ml aufbereitetes Dichlormethan gelöst. Nach 12 Stunden hatte sich unter Rühren bei Raumtemperatur eine klare Lösung gebildet, in der das Polymer vollständig gelöst vorlag. Parallel wurden 25 ml Lösungsmittel und 3,08 g Eisen(III)-chlorid in einem Becherglas eingewogen und ebenfalls für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung aus Eisen(III)-chlorid wies eine Gelbfärbung auf. Im Anschluss wurden die beiden Lösungen gemeinsam in einen Kolben überführt.

Eine genaue Auflistung der verwendeten Chemikalien ist der nachfolgenden Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.2.: Name, Hersteller und Reinheit der verwendeten Chemikalien für den Syntheseschritt.

Name	Hersteller	Reinheit in
Eisen(III)-Chlorid	Merck	89%
Dichlormethan	Fassware	gereinigt durch Destillation
Polycarbonat (Makrolon 2408)	Bayer Material Science AG	kein Zusatz von Additiven

Die Reaktionslösung wurde für 6 Stunden bei 45°C gerührt. Dabei verdampfte das Lösungsmittel, kondensiert an dem Rückflusskühler und wurde erneut der Reaktionslösung zugeführt. Nach 6 Stunden wurde eine braune, viskose Lösung ohne Feststoffabsatz erhalten. Im Anschluss wurde die Probe mit 50 ml Wasser in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Dieser Reinigungsschritt wurde 3 mal wiederholt. Dabei färbte sich die wässrige Phase zuerst blau und nach ca. 2 Stunden gelb. Abschließend wurde die organische Phase

mittels Rotationsverdampfer reduziert, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Für die Reaktion zwischen Eisen(III)-chlorid und Polycarbonat wurde der folgende Versuchsaufbau aus der Abbildung 4.4 verwendet.

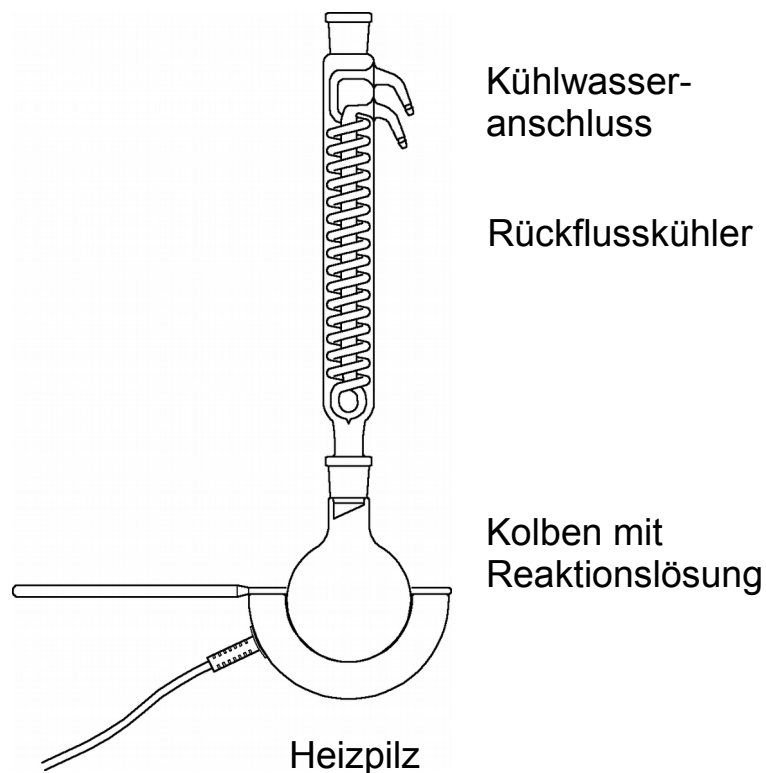


Abbildung 4.4.: Schematische Abbildung des Reaktionsaufbaus mit Rückflusskühler zur Synthese der Polycarbonat-Eisen-Verbindung.

Der erhaltene weiße Feststoff wurde mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie untersucht.

### 4.5. Extrusionsversuche zur Degradation

Mit Hilfe eines Extruders wurde Polycarbonat bei unterschiedlichen Bedingungen verarbeitet, um die Einflussfaktoren auf die Degradation zu untersuchen. Die im Extrusionsversuch hergestellten Proben wurden mit Hilfe eines Mini-Extruders von Haake extrudiert. In der nachfolgenden Abbildung 4.5 ist eine Lichtbildaufnahme des verwendeten Extruders zu erkennen.

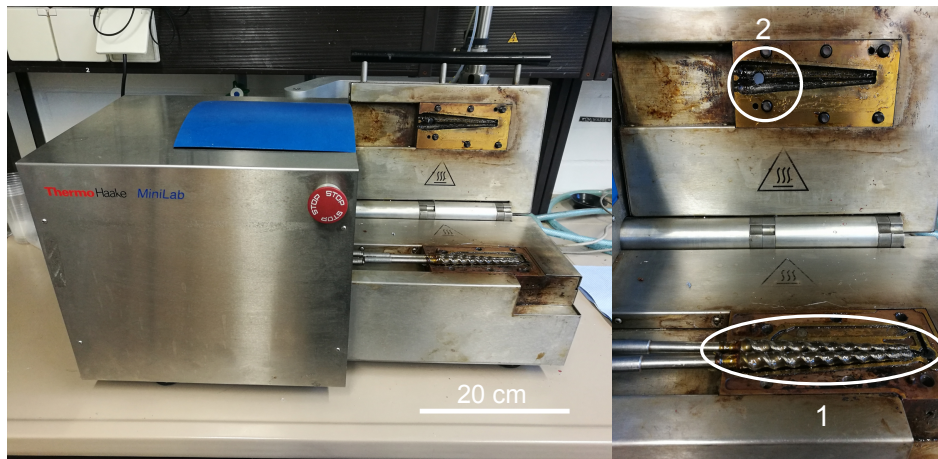


Abbildung 4.5.: Lichtbild des verwendeten Zweischnecken-Mini-Extruders der Firma Haake.

Über den gekennzeichneten Bereich 2 kann Polymergranulat aufgegeben werden. Bei dem verwendeten Extruder handelt es sich um einen Doppelschnecken-Extruder. Der gekennzeichnete Bereich 1 zeigt die Doppelschnecke. Die Länge der Schnecke beträgt 10 cm. Über eine Zyklus-Schleife parallel zur Doppelschnecke kann die Schmelze erneut dem Kreislauf zugeführt werden. Dadurch kann eine gute Durchmischung von Polymer-schmelze und Zusätzen begünstigt werden. An das Ende der Doppelschnecke schließt sich eine regulierbare Düse an, durch die das Polymer nach außen gedrückt wird. Zum Auffangen des extrudierten Polymers steht eine Stahlform zur Verfügung. Der Extruder wird über eine Heizvorrichtung im Gehäuse erhitzt. Während des Versuches ist es möglich die Temperatur sowie die Drehzahl des Motors zu variieren. Zu Beginn des Extrusionsversuchs wurde der Extruder auf die gewünschte Temperatur geheizt. Die Temperatur variierte von  $280^{\circ}\text{C}$  -  $360^{\circ}\text{C}$ . Im nächsten Schritt wurde, sobald die Betriebstemperatur erreicht war, eine Kalibrierung der Temperatursensoren und der Motorleistung vorgenommen. Danach konnte das Granulat eingefüllt werden. Im Rahmen des Versuches wurden Versuchsmengen von ca. 5 g extrudiert. Die Drehzahl des Motors wurde von  $50 \text{ min}^{-1}$  bis  $200 \text{ min}^{-1}$  variiert. Die Verweilzeit, welche sich auf die Verarbeitungszeit des Polymers im Extruder bezieht, betrug zwischen 10 - 120 Minuten. Im Anhang befindet sich eine genaue Auflistung der unterschiedlichen Versuchsparameter. Das extrudierte Material wurde im Anschluss mittels Gelpermeationschromatografie und Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie untersucht.





# 5. Wechselwirkung von Polycarbonat mit Metalloberflächen

## 5.1. Polycarbonat-Schmelze auf Stahl

In diesem Kapitel soll die Wechselwirkung von Polycarbonat-Schmelze mit einer Stahloberfläche betrachtet werden. Den Ergebnissen vorangestellt sollen folgend zwei Referenzmessungen gezeigt werden. Als Referenz für die nachfolgenden Untersuchungen diene unter anderem eine unbehandelte Stahloberfläche. Die Stahloberfläche wurde vor der Untersuchung im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. In der nachfolgenden Abbildung 5.1 ist ein XPS-Übersichtsspektrum und eine AFM-Aufnahme der Oberfläche dargestellt.

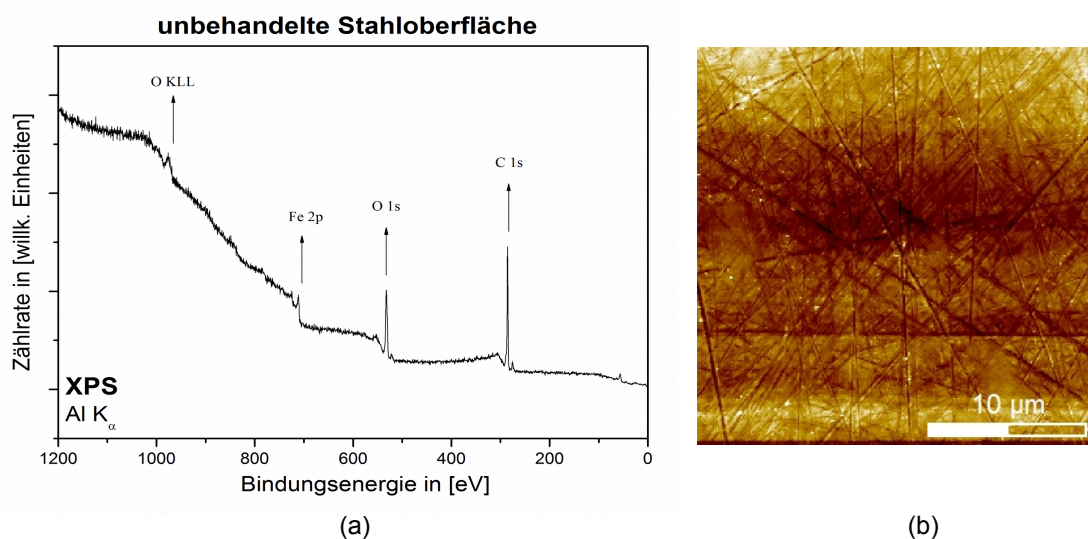


Abbildung 5.1.: (a) XPS-Übersichtsspektrum und (b) AFM-Aufnahme einer unbehandelten Stahloberfläche (AFM-Aufnahme: A. Zellmann, IEPT).

In dem XPS-Übersichtsspektrum in Abbildung 5.1(a) sind Peaks bei unterschiedlichen Bindungsenergien zu erkennen. Der Peak bei 285,5 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff und der Peak bei 532,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden.

Außerdem ist der charakteristische KLL-Übergang von Sauerstoff bei 978,0 eV erkennbar. Der Peak bei 711,5 eV kann dem 2p-Orbital von Eisen zugeordnet werden. Die Stahloberfläche weist 76 at.-% Kohlenstoff und 20 at.-% Sauerstoff auf. Ein Teil davon kann dem natürlichen Oxid der Stahloberfläche zugeordnet werden. Daneben sind atmosphärische Verunreinigungen eine weitere Quelle für den vergleichsweise hohen Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff. Der Anteil von Eisen liegt, auf Grund der Bedeckung mit Kohlenstoff und Sauerstoff bei lediglich 4 at.-%. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 5.1(b) zeigt die typischen Oberflächenstrukturen einer polierten Stahloberfläche. So sind deutlich die, in Folge des Schleif- und Polierprozesses in die Oberfläche eingebrachten, Riefen zu erkennen.

Als weitere Referenz diente industriell hergestelltes Polycarbonat-Granulat. Dieses wurde bei 200°C, in einem externen Ofen, auf einer Silicium-Oberfläche aufgeschmolzen und anschließend mit Hilfe eines Probenträgers in das UHV überführt. Abbildung 5.2 zeigt sowohl das Übersichtsspektrum als auch das Detailspektrum des C1s-Peaks.

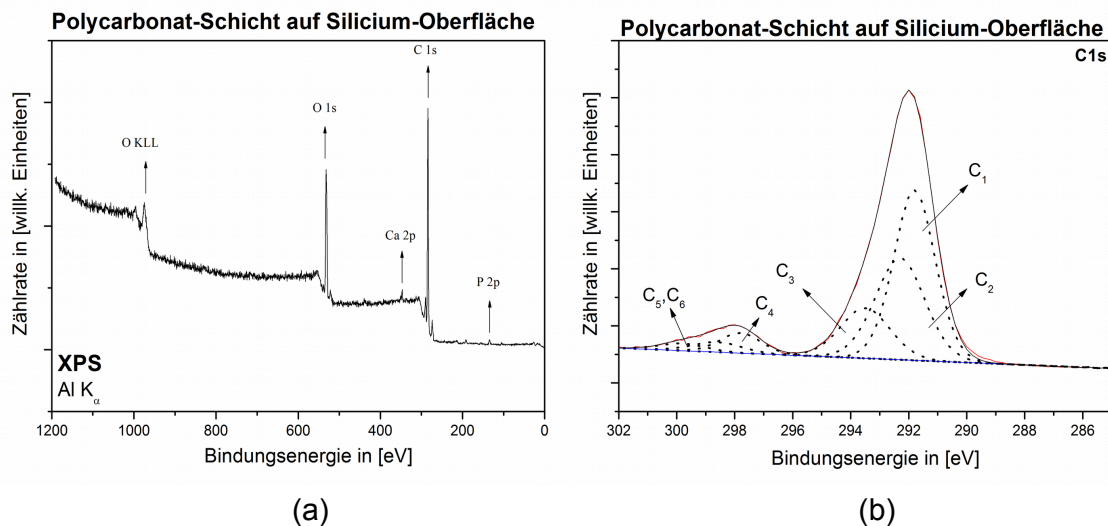


Abbildung 5.2.: (a) XPS-Übersichtsspektrum und (b) Detailspektrum C1s von industriell hergestelltem Polycarbonat.

Das Übersichtsspektrum von Polycarbonat in Abbildung 5.2(a) weist verschiedene Peaks bei unterschiedlichen Bindungsenergien auf. Der Peak bei 284,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff und der Peak bei 532,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Neben Kohlenstoff und Sauerstoff sind auf der Oberfläche ebenfalls Phosphor (2p-Orbital, bei 134,5 eV) und Calcium (2p-Orbital, bei 346,5 eV) nachweisbar. Kohlenstoff und Sauerstoff sind mit 79 at.-% und 19 at.-% vorhanden. Daraus ergibt sich ein Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis von 4:1. Das theoretische Verhältnis von Kohlenstoff-zu-Sauerstoff im Polycarbonat-Molekül beträgt 16:3. Phosphor und Calcium stammen vermutlich von Additiven, welche während des Herstellungsprozesses

hinzugefügt wurden.

Übereinstimmend mit der Literatur wurde ein Peakfit der einzelnen Kohlenstoff-Spezies, des in Abbildung 5.2(b) gezeigten Detailspektrums, an die Messkurve durchgeführt.<sup>51, 52</sup> Das dargestellte Kohlenstoff-Detailspektrum von Polycarbonat weist 6 unterschiedliche Spezies ( $C_1$  -  $C_6$ ) auf. Die Bindungsenergien betragen 291,8 eV, 292,3 eV, 293,5 eV, 297,8 eV, 298,6 eV und 299,7 eV. Die nachfolgende Abbildung 5.3 zeigt das Polycarbonat-Molekül. Mit Hilfe der Abbildung 5.3 und der Tabelle 5.1 soll die Zuordnung der beschriebenen Kohlenstoff-Spezies erleichtert werden.

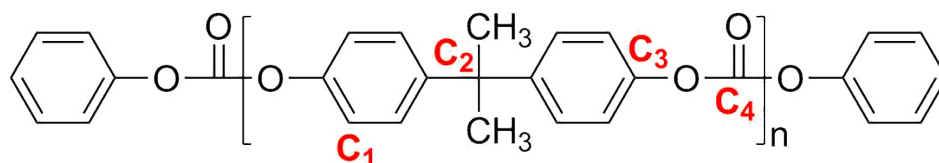


Abbildung 5.3.: Kennzeichnung der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im Polycarbonat-Molekül.<sup>51, 52</sup>

Eine detaillierte Zuordnung der einzelnen Spezies ist in der nachfolgenden Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1.: Zuordnung und Bindungsenergie der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im Detailspektrum C1s von Polycarbonat auf Silicium.

Spezies	$E_b$ in eV	Zuordnung
$C_1$	291,8	C–C arom
$C_2$	292,3	C–C aliph
$C_3$	293,5	C–O arom
$C_4$	297,8	O–C(=O)–O
$C_5$	298,6	$\pi - \pi^*$
$C_6$	299,7	$\pi - \pi^*$

Die Spezies  $C_1$  kann den aromatischen Kohlenstoffatomen (C–C arom) des Ringsystems zugeordnet werden. Eine weitere Spezies  $C_2$  kann den aliphatischen Kohlenstoffatomen (C–C aliph) zugewiesen werden. Die Spezies  $C_3$  ist der (C–O arom)-Gruppe im Molekül zuzuordnen. Eine vierte Spezies  $C_4$  kann der funktionellen Gruppe O–C(=O)–O zugewiesen werden. Die Spezies  $C_5$  und  $C_6$  sind Satelliten-Peaks und können dem  $\pi - \pi^*$ -Übergang der Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes zugewiesen werden. Um eine Aussage über die Güte des Peakfits zu treffen sind in der nachfolgenden Tabelle

5.2 die stöchiometrischen Anteile der einzelnen Spezies im Vergleich mit den jeweiligen theoretischen Anteilen im Polycarbonat-Molekül dargestellt.

Tabelle 5.2.: Zuordnung der stöchiometrischen Anteile der jeweiligen Spezies im Peakfit im Vergleich zum Polycarbonat-Molekül.

Spezies	Anteil in %	Normiert	Polycarbonat
$C_1$	43	8,6	10,0
$C_2$	31	6,2	3,0
$C_3$	15	3,0	2,0
$C_4$	5	1,0	1,0

Für den Vergleich der Anteile wurden die prozentualen Werte der jeweiligen Spezies ( $C_1 - C_4$ ) in Bezug zur Spezies  $C_4O-C(=O)-O$  normiert. Daher ergibt sich für die beiden Spezies  $C_4$  sowohl für den gemessenen Reinstoff als auch für das theoretische Polycarbonat-Molekül ein Wert von 1,0. In Tabelle 5.2 sind nur geringe Unterschiede bezüglich der Anteile, zwischen dem Peakfit und dem Polycarbonat-Molekül, erkennbar. Auf Grundlage dieses Peakfits wurden weitere Spektren, welche in dieser Arbeit gezeigt werden, interpretiert.

Nachfolgend sollen die Ergebnisse der Untersuchung der Grenzschicht Polymerschmelze/Stahl dargestellt werden. Die Untersuchung der Wechselwirkung von Polycarbonat-Schmelze mit einer industriellen Stahloberfläche ist ein wichtiger Schritt zur Aufklärung des Belagbildungs-Mechanismus. Das gewählte Probensystem ist dabei den realen Bedingungen in einem Extruder nachempfunden. In der Dissertation von René Gustus aus dem Jahre 2016 wurden bereits erste Ergebnisse zur Untersuchung der Wechselwirkung von stehender Schmelze mit einem Stahlwerkstoff beschrieben.<sup>53</sup> Dabei wurden die Proben unter anderem mit Hilfe von REM, XPS und AES untersucht.

Die in der vorliegenden Arbeit analysierten Proben wurden, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, mit Hilfe einer Pressvorrichtung verpresst und anschließend in einem Abschäl-Versuch aufgebrochen. Dabei werden zu Beginn des Abschäl-Versuches die Proben in eine Vorrichtung eingespannt. Durch eine hohe Kraftwirkung horizontal zur Einspannungsrichtung werden die Proben aufgebrochen. Die anschließend freigelegten Oberflächen (Seite A und Seite B) wurden mittels XPS und AFM charakterisiert. Die nachfolgende Abbildung 5.4 zeigt einen hergestellten Pressling sowie die freigelegten Oberflächen (Seite A und Seite B) nach dem Abschäl-Versuch.

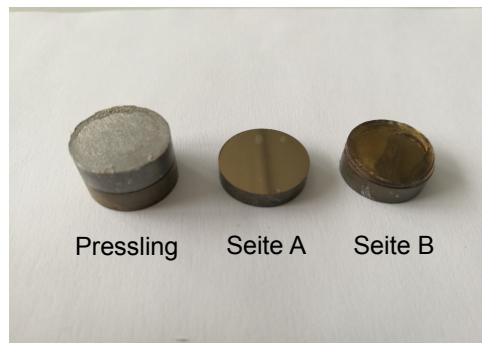


Abbildung 5.4.: Lichtbild eines Presslings und den zwei freigelegten Oberflächen nach dem Abschäl-Versuch.

Die optische Betrachtung der aufgebrochenen Probe widerspricht der Erwartung, dass es zu einem Aufbrechen der Presslinge innerhalb des Volumens der Polycarbonat-Schicht kommt. Stattdessen brechen die Proben scheinbar entlang der Grenzschicht aus erstarrter Polymerschmelze und Stahl auf. Die freigelegte Oberfläche der Seite A weist somit keine sichtbare Schicht aus erstarrter Polycarbonat-Schmelze auf. Im Gegensatz dazu befindet sich auf der Oberfläche der Seite B eine ca. 5 mm dicke Schicht aus Polycarbonat. Nachfolgend sind die Ergebnisse zur Untersuchung der freigelegten Pressling-Oberflächen dargestellt.

### 5.1.1. Untersuchung der freigelegten Oberfläche - Seite A

In einem ersten Schritt wurde die freigelegte Oberfläche der Seite A eingehend untersucht. Diese zeigt, mit bloßem Auge, keine erkennbare Schicht aus erstarrter Polycarbonat-Schmelze auf der Oberfläche. Die Probenoberfläche wurde mittels AFM untersucht. Die nachfolgende Abbildung 5.5 zeigt die Probenoberfläche in einem Ausschnitt von  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  und  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

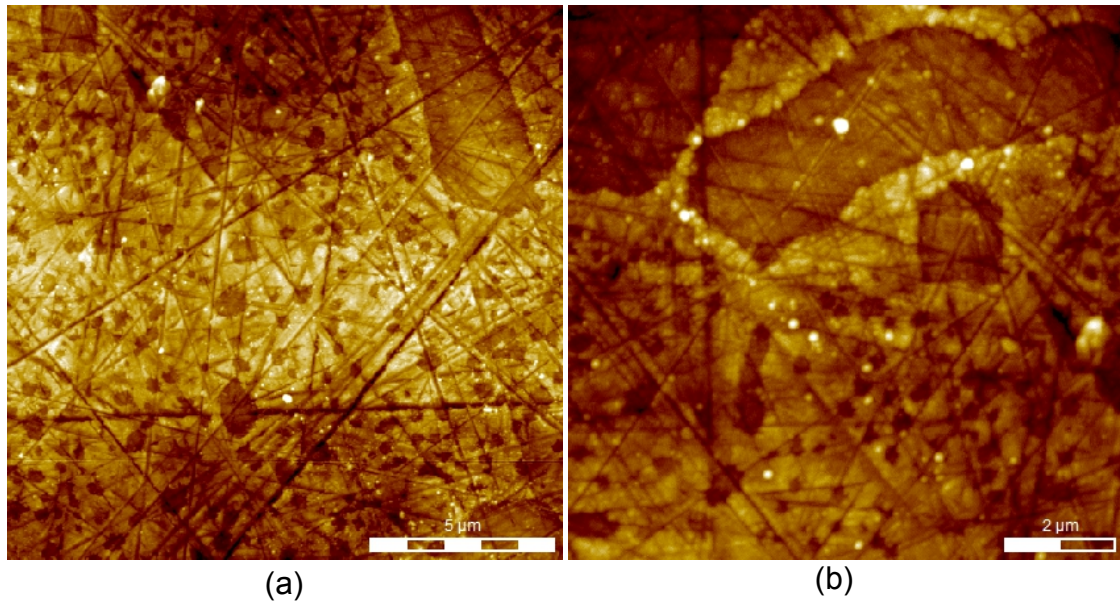


Abbildung 5.5.: (a) und (b) AFM-Aufnahmen der Seite A nach dem Abschäl-Versuch in einem Ausschnitt von  $15 \times 15 \mu m^2$  und  $10 \times 10 \mu m^2$ , siehe auch Quelle.<sup>53</sup> (Aufnahme: A. Arendt, CZM)

Wie für das AFM typisch, weisen dunkle Bereiche auf tiefer liegende, helle Bereiche auf Erhöhungen auf der Probenoberfläche hin. In Abbildung 5.5(a) sind wieder deutlich die unregelmäßigen Polierriefen der Stahloberfläche zu erkennen. Außerdem ist ein löchriger Film sichtbar. Dieser Film befindet sich auf der gesamten Probenoberfläche, wobei, wie in Abbildung 5.5(b) zu sehen, auch vereinzelt große Bereiche ohne Bedeckung (Löcher) auftreten. Abbildung 5.6 zeigt einen Ausschnitt aus dem Höhenprofil des löchrigen Filmes.

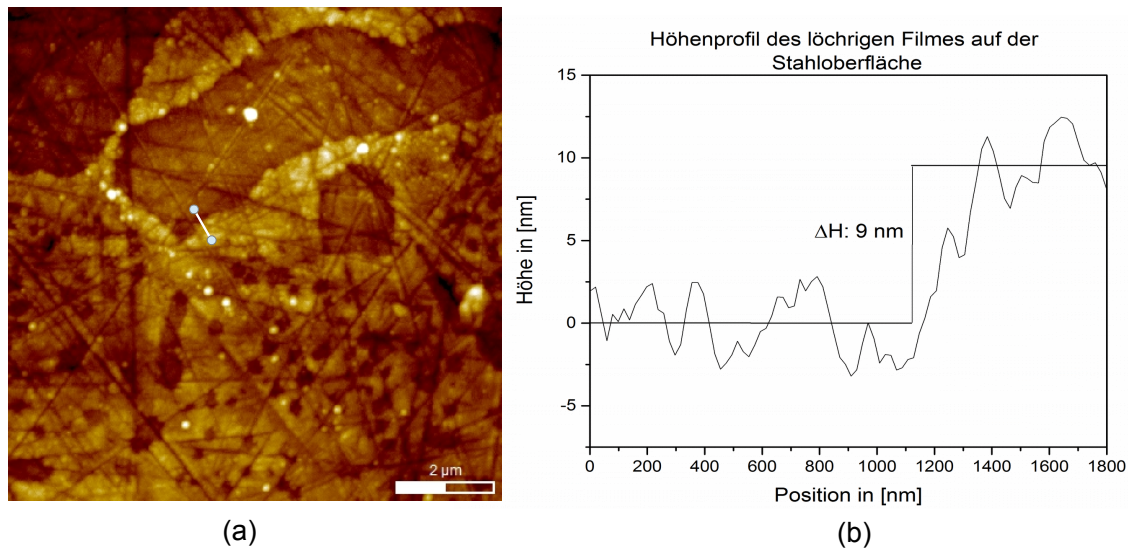


Abbildung 5.6.: (a) AFM-Aufnahme in einem Ausschnitt von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  und (b) Höhenprofil des löchrigen Filmes, Aufnahme mit Hilfe des AFM-Messgerätes. (Aufnahme: A. Arendt, CZM)

Das dargestellte Höhenprofil wurde entlang der eingezeichneten Linie in Abbildung 5.6(a) aufgenommen. Der löchrige Film weist eine Dicke von rund 9 nm auf.

Es kann sich dabei sowohl um die erstarrte Polymerschmelze als auch um eine Schicht aus Additiven handeln. Während des Verarbeitungsprozesses werden dem Kunststoff unterschiedliche organische Verbindungen in Form von Additiven zugefügt.<sup>6</sup> Diese könnten sich an der Grenzfläche zwischen dem Stahl und der erkalteten Kunststoffschmelze anreichern.<sup>54, 55, 56</sup> Eine anschließende Untersuchung mittels XPS sollte die chemische Zusammensetzung des Filmes klären. Abbildung 5.7 zeigt das Übersichtsspektrum.

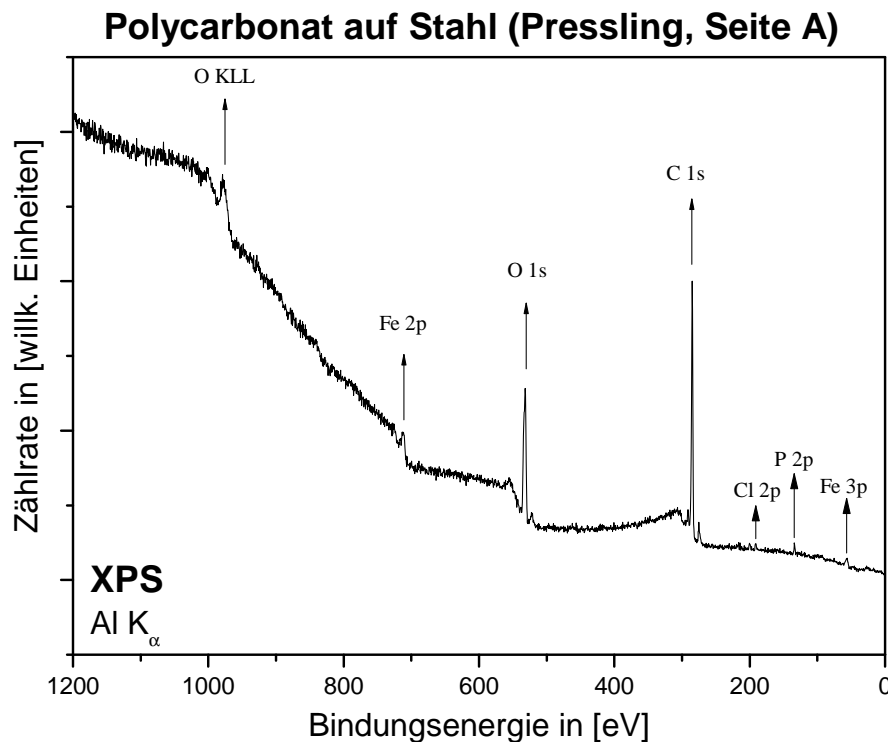


Abbildung 5.7.: XPS-Übersichtsspektrum der Oberfläche der freigelegten Seite A.

In dem Übersichtsspektrum in Abbildung 5.7 sind deutlich mehrere Peaks bei unterschiedlichen Bindungsenergien sichtbar. Ein Peak bei 285,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff zugewiesen werden. Ein zweiter Peak befindet sich bei 532,0 eV. Dieser kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Bei 712,0 eV befindet sich das 2p-Orbital von Eisen. Zusätzlich zeigt das Spektrum zwei Peaks bei 134,0 eV und 191,0 eV. Diese können dem 2p-Orbital von Phosphor bzw. Chlor zugeordnet werden. Kohlenstoff und Sauerstoff stellen mit jeweils 75 at.-% bzw. 21 at.-% die Hauptkomponenten der Probenoberfläche dar. Eisen (1 at.-%), Phosphor (2 at.-%) und Chlor (1 at.-%) sind hingegen nur in kleinen Mengen nachweisbar. Phosphor und Chlor sind typische Bestandteile von Additiven.<sup>5</sup> Der geringe Anteil von Phosphor und Chlor lässt jedoch vermuten, dass der Film nur zu einem kleinen Anteil aus angereicherten Additiven besteht. Um eine genauere Aussage über den Aufbau des organischen Films zu geben, wird das Detailspektrum des C1s-Peaks betrachtet. Nachfolgend ist in Abbildung 5.8 das Detailspektrum dargestellt.



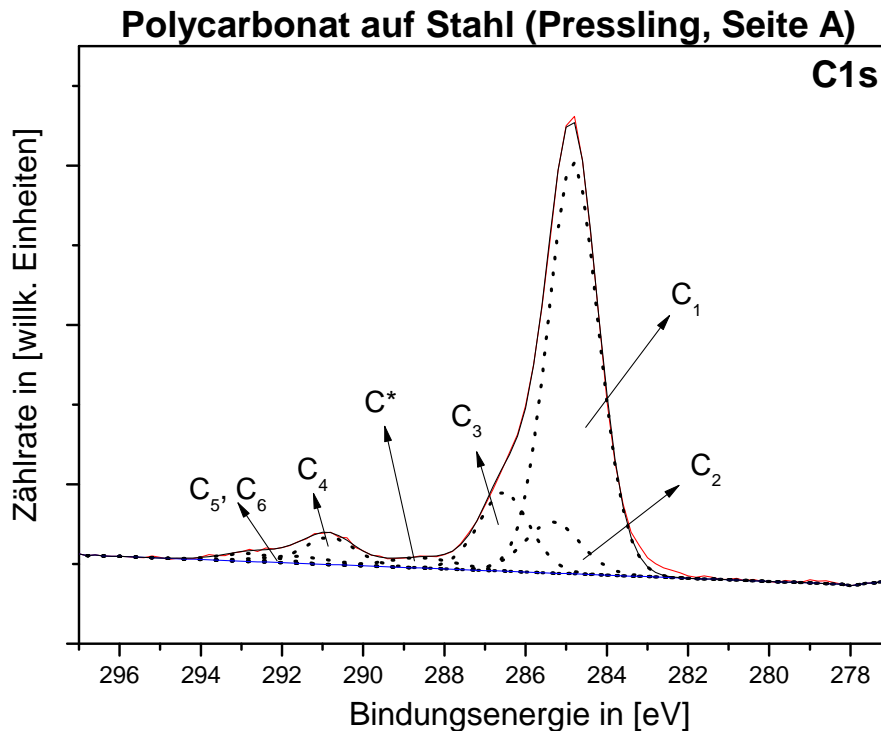


Abbildung 5.8.: Kohlenstoffdetailspektrum C1s des dünnen Filmes auf der freigelegten Seite A.

Abbildung 5.8 zeigt das Detailspektrum des C1s-Peaks. Wie bei der Referenzmessung wurde auf Grundlage der Literatur ein Peakfit der einzelnen Kohlenstoff-Spezies an die Messkurve vorgenommen.<sup>51,52</sup> Es sind 7 verschiedene Kohlenstoff-Spezies ( $C_1$  -  $C_7$ ) bei Bindungsenergien von 284,8 eV, 285,3 eV, 286,5 eV, 288,5 eV, 290,8 eV, 291,6 eV und 292,8 eV im Spektrum vorhanden. Für die Auswertung von großem Interesse sind die Spezies  $C_1$  und  $C_4$ . Die Spezies  $C_1$  weist den größten flächenmäßigen Anteil am Gesamt-Peak auf.  $C_1$  kann den aromatischen Kohlenstoffatomen (C-C arom) des Ringsystems zugeordnet werden. Die Spezies  $C_4$  kann der funktionellen Gruppe O-C(=O)-O zugeordnet werden. Diese ist spezifisch für das Polycarbonat-Molekül. Es gilt zu beachten, dass für den Peakfit die Abstände von  $C_2$  und  $C_3$  zu  $C_1$  entsprechend den Vorgaben aus der Literatur festgelegt wurden. Die Spezies  $C_2$  und  $C_3$  liegen dicht beieinander und sind im Verhältnis zu  $C_1$  kleiner. Die Spezies  $C_2$  kann den aliphatischen Kohlenstoffatomen (C-C aliph) und  $C_3$  der (C-O arom)-Gruppe im Molekül zuordnen werden. Die Spezies  $C_5$  und  $C_6$  können der Tabelle 5.3 entsprechend dem  $\pi - \pi^*$ -Übergang der Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes zugewiesen werden.<sup>52</sup> Der  $\pi - \pi^*$ -Übergang resultiert aus der Wechselwirkung der aromatischen Ringe mit den zuvor angeregten Elektronen der aromatischen Kohlenstoffatome. Es handelt sich dabei um Satelliten-Peaks und nicht

um eine „echte“ Kohlenstoff-Spezies.

Die Zuordnung der einzelnen Spezies zeigt, dass der dünne organische Film auf der Stahloberfläche zum größten Teil aus Polycarbonat-Einheiten besteht. Eine Ausnahme stellt jedoch die Spezies  $C^*$  dar.  $C^*$  kann keinem Kohlenstoffatom im Polycarbonat-Molekül zugeordnet werden. Es könnte sich um die funktionelle O–C=O Gruppe handeln, welche bei einem Bindungsbruch entlang der Carboxylat-Gruppe entstehen würde. Ergänzend sind in Tabelle 5.3 die theoretischen Anteile und gemessenen Anteile der einzelnen Kohlenstoff-Spezies aufgelistet.<sup>51,52</sup>

Tabelle 5.3.: Zuordnung und Bindungsenergie der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im Detailspektrum C1s des dünnen Filmes auf der Stahloberfläche.

Spezies	$E_b$ in eV	Zuordnung	Anteil (gemessen)	Anteil (Theorie)
$C_1$	284,8	C–C arom	68	62
$C_2$	285,3	C–C aliph	9	19
$C_3$	286,5	C–O arom	13	13
$C_4$	290,8	O–C(=O)–O	5	6
$C_5$	291,6	$\pi - \pi^*$	2	/
$C_6$	292,8	$\pi - \pi^*$	1	/

Zwischen den verschiedenen Anteilen gibt es geringe Abweichungen. Sowohl die Spezies  $C^*$  als auch die geringen Abweichungen zwischen den Flächenverhältnissen können darauf hindeuten, dass einige Polymer-Einheiten chemisch verändert vorliegen. Die chemische Veränderung kann durch eine Degradation oder eine Wechselwirkung mit der Metalloberfläche hervorgerufen werden.

### 5.1.2. Untersuchung der freigelegten Oberfläche - Seite B

Im nächsten Schritt soll die Oberfläche der freigelegten Seite B untersucht werden. Nach dem Abschälversuch befindet sich ein Großteil der erstarrten Kunststoffschmelze auf dieser Seite des Presslings. Abbildung 5.9 zeigt die freigelegte Polymeroberfläche der Seite B in einem Ausschnitt von  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  und  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

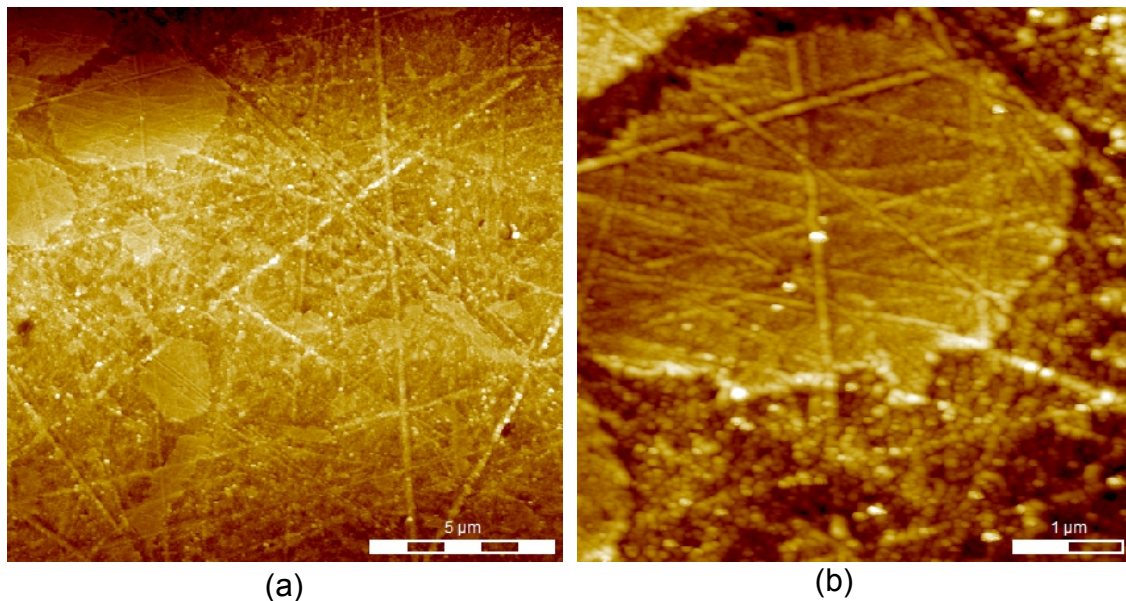


Abbildung 5.9.: (a) und (b) AFM-Aufnahmen von der freigelegten Seite B des Presslings nach dem Abschäl-Versuch in einem Ausschnitt von  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  und  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . (Aufnahme: A. Arendt, CZM)

Auf der Probenoberfläche in Abbildung 5.9(a) sind die Ausformungen der Polierriefen erkennbar. Zusätzlich sind wie in Abbildung 5.9(b) einzelne Plateaus sichtbar. Es wird deutlich, dass die gezeigte Polymeroberfläche der Seite B ein komplementäres Abbild der Oberfläche von Seite A (Abbildung 5.5) ist. In Abbildung 5.10 ist das XPS-Übersichtsspektrum abgebildet.

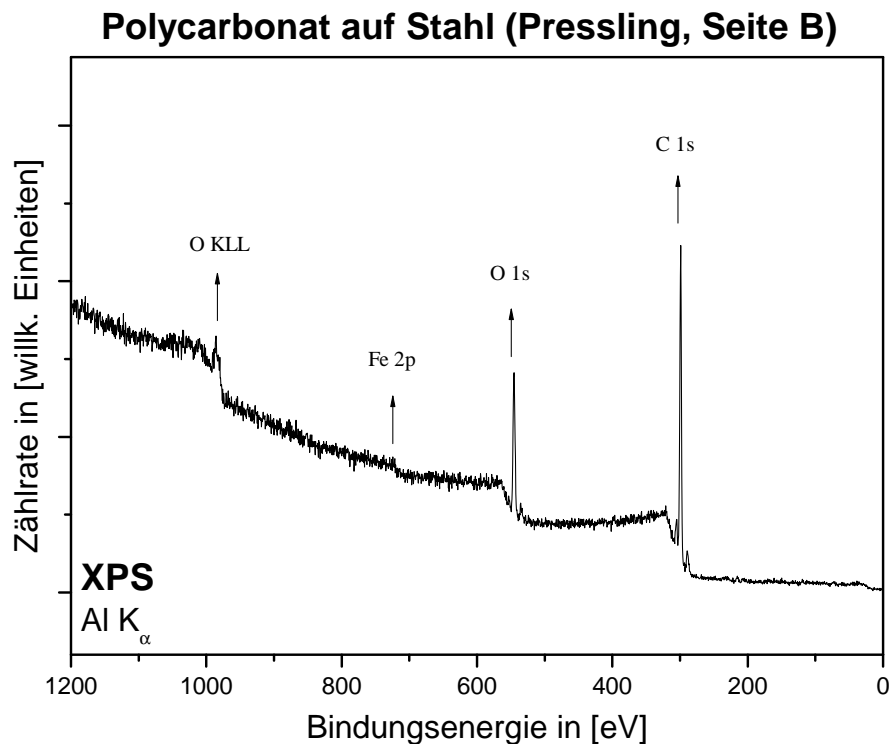


Abbildung 5.10.: XPS-Übersichtsspektrum von der Oberfläche der freigelegten Seite B.

Alle Peaks im Übersichtsspektrum 5.10 zeigen, im Vergleich zum Spektrum in Abbildung 5.7, eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Die Emission von Elektronen während der XPS-Messung kann bei nichtleitenden Proben, wie den hier beschriebenen Polymerschichten, zur Aufladung und somit zu einer Verschiebung der Bindungsenergie führen. Ein Peak befindet sich bei 299,0 eV. Dieser kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff zugeordnet werden. Ein zweiter Peak befindet sich bei 545,5 eV und kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Bei 722,0 eV befindet sich ein weiterer Peak. Dabei handelt es sich um das 2p-Orbital von Eisen. Überraschenderweise wurde neben Kohlenstoff (81 at.-%) und Sauerstoff (16 at.-%) auch Eisen mit einem Anteil von 3 at.-% nachgewiesen. Die erstarrte Polycarbonat-Schmelze weist eine Dicke von ca. 5 mm auf. Aus diesem Grund stammt das detektierte Eisen nicht vom Stahlsubstrat unterhalb der Polymerschicht. Eine Möglichkeit könnte sein, dass das Eisen durch Diffusion in die Grenzschicht gelangt ist. Nachfolgend sind in Abbildung 5.11(a) das Detailspektrum des C1s-Peaks und in Abbildung 5.11(b) das Detailspektrum des Fe2p-Peaks abgebildet.

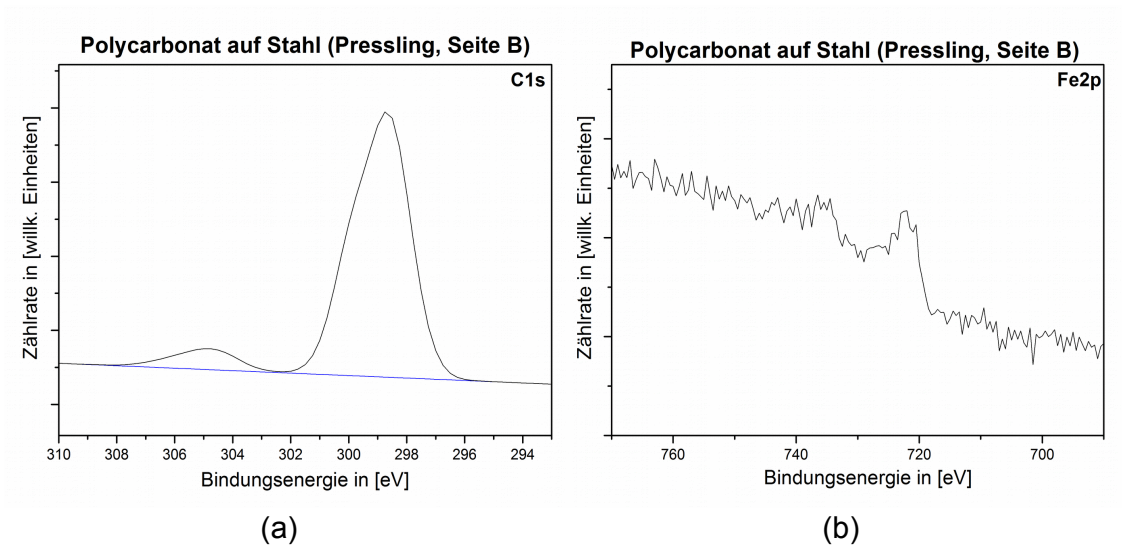


Abbildung 5.11.: (a) Kohlenstoffdetailspektrum C1s von der Oberfläche der freigelegten Seite B, (b) Eisendetailspektrum Fe2p von der Oberfläche der freigelegten Seite B.

Das in Abbildung 5.11(a) gezeigte Detailspektrum lässt die C1s-Struktur von Polycarbonat erahnen. Eine genaue Auswertung der einzelnen Spezies ist leider nicht möglich, da es als Folge der Aufladung zu einer Verschiebung und vor allem Verbreiterung des Peaks kommt. Das Detailspektrum des Eisen 2p-Peaks in Abbildung 5.11(b) verdeutlicht noch einmal, dass geringe Mengen Eisen in der Grenzschrift nachgewiesen werden konnten. Anhand zusätzlicher Untersuchungen sollte geklärt werden, ob eine chemische oder physikalische Wechselwirkung des nachgewiesenen Eisens mit den umgebenden Polymerketten möglich ist. Daher wurde die dicke, anhaftende Polymerschicht (Seite B) mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Dabei sollte das Lösungsverhalten der Schicht untersucht werden. Dafür wurde Dichlormethan als ein typisches Lösungsmittel für Polycarbonat gewählt. Bereits nach 10 Minuten hatte sich die erstarrte Polymer-Schmelze gelöst und die Stahloberfläche des Rohlings scheinbar freigelegt. Für eine genaue Charakterisierung der freigelegten Oberfläche wurden AFM-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.12 zeigt die erstellte AFM-Aufnahme in einem Ausschnitt von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  sowie einen Ausschnitt des Höhenprofils.

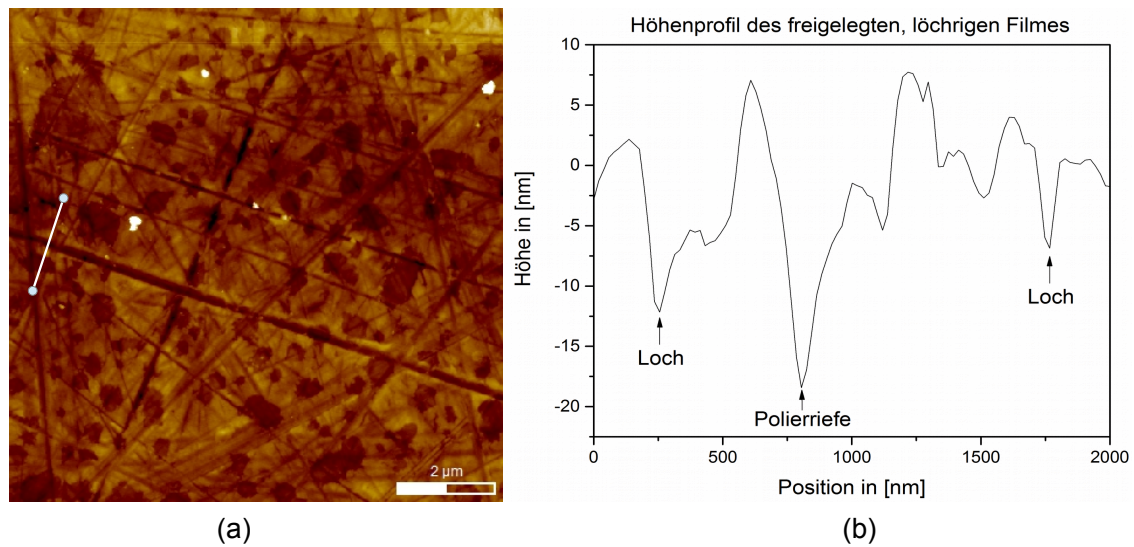


Abbildung 5.12.: (a) AFM-Aufnahme in einem Ausschnitt von  $10 \times 10 \mu m^2$  und (b) Höhenprofil der mit Dichlormethan behandelten Seite B des Presslings. (Aufnahme: A. Arendt, CZM)

In der Abbildung 5.12(a) sind ebenfalls die Polierriefen der Stahloberfläche zu erkennen. Außerdem zeigt die AFM-Aufnahme, dass sich nach der Behandlung mit Dichlormethan ein löchriger Film auf der Stahloberfläche befindet. Entlang der eingezeichneten weißen Linie wurde ein Höhenprofil aufgenommen. Der Film ähnelt dem beschriebenen Film auf der Oberfläche der Seite A (Abbildung 5.5). Der Film ist auch nach mehrmaligem Behandeln mit Dichlormethan unlöslich. Die Unlöslichkeit deutet auf eine chemische Veränderung der Polymerketten hin. Um eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der freigelegten Oberfläche treffen zu können, wurden XPS-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.13 zeigt das aufgenommene XPS-Übersichtsspektrum.

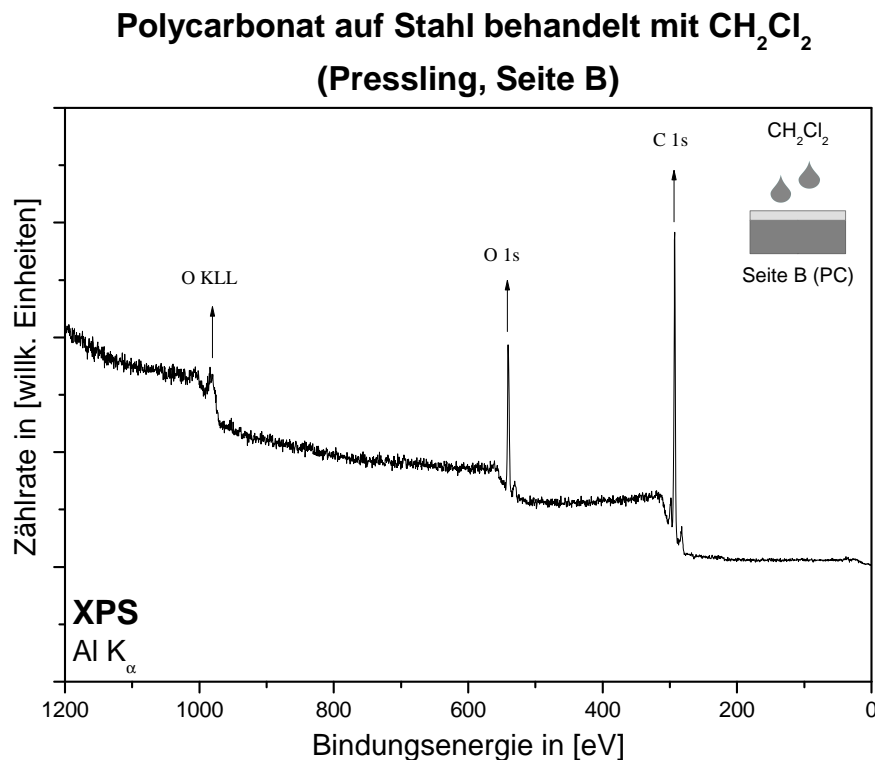


Abbildung 5.13.: XPS-Übersichtsspektrum der mit Dichlormethan behandelten Seite B des Presslings.

Der erste Peak in Abbildung 5.13 liegt bei 292,5 eV. Dabei handelt es sich um das 1s-Orbital von Kohlenstoff. Ein zweiter Peak bei 540,5 eV lässt sich dem 1s-Orbital von Sauerstoff zuordnen. Kohlenstoff ist mit 84 at.-% und Sauerstoff mit 16 at.-% vorhanden. Das Spektrum zeigt keine charakteristischen Peaks für Eisen. Daher ist anzunehmen, dass die Schicht aus Kohlenstoff und Sauerstoff eine Dicke von mehr als 15 nm aufweist. Im folgenden soll anhand des C1s-Detailspektrums untersucht werden, ob es sich bei dem Film um Polycarbonat handelt. Abbildung 5.14(a) zeigt entsprechend das Detailspektrum des porösen Films und Abbildung 5.14(b) das C1s-Detailspektrum des reinen Polycarbonats zum Vergleich.

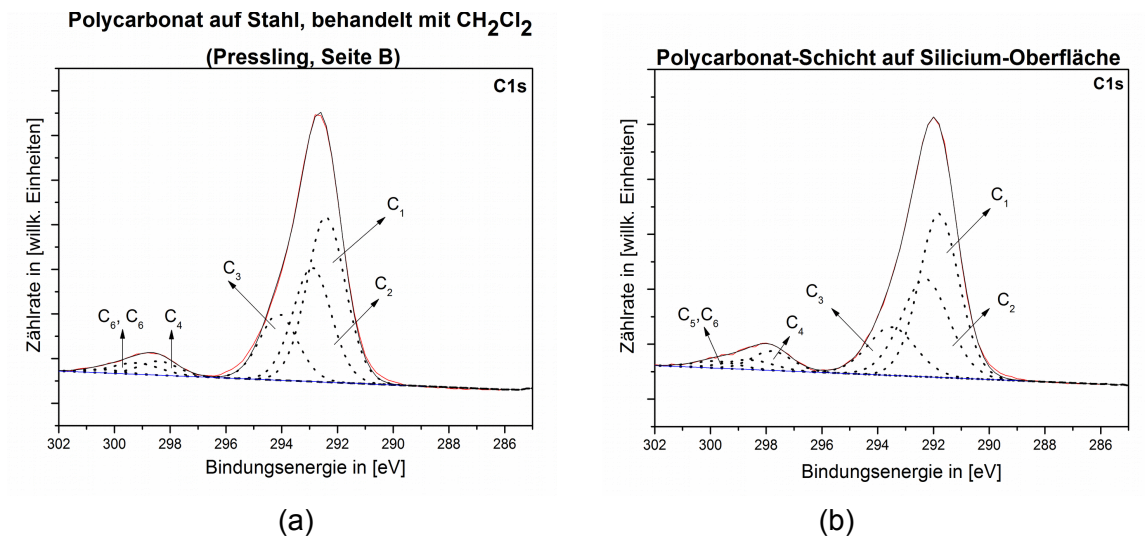


Abbildung 5.14.: (a) Kohlenstoffdetailspektrum C1s des mit Dichlormethan freigelegten porösen Filmes, (b) Kohlenstoffdetailspektrum C1s der Referenzmessung.

Die beiden Detailspektren aus Abbildung 5.14 zeigen eine große Ähnlichkeit. Beide Kohlenstoffspektren weisen 6 unterschiedliche Spezies ( $C_1 - C_6$ ) auf. Die Bindungsenergien betragen 292,4 eV, 292,9 eV, 294,1 eV, 298,4 eV, 299,2 eV, 300,4 eV. Die Spezies gleichen den bereits beschriebenen Spezies der Referenzmessung. Um einen genaueren Vergleich beider Spektren vorzunehmen sind die Flächenverhältnisse in der nachfolgenden Tabelle 5.4 zusammengefasst. Für die Bestimmung der Verhältnisse wurde die Peakfläche der jeweiligen Spezies ( $C_1 - C_6$ ) in Bezug zur Peakfläche der Spezies  $C_1$  (C–C arom) normiert. Daher ergibt sich für die beiden Spezies  $C_1$  sowohl für den Reinstoff als auch für die behandelte Probe ein Wert für das Flächenverhältnis von 1,0.

Tabelle 5.4.: Vergleich der Flächenverhältnisse vom Reinstoff und des mit Dichlormethan freigelegten porösen Films.

Peak	Verhältnis Reinstoff	Verhältnis behandelte Probe
$C_1$ (C–C arom)	1,000	1,000
$C_2$ (C–C aliph)	0,716	0,671
$C_3$ (C–O arom)	0,354	0,392
$C_4$ (O–C(=O)–O)	0,117	0,084
$C_5$ ( $\pi - \pi^*$ )	0,070	0,083
$C_6$ ( $\pi - \pi^*$ )	0,048	0,021



Der Vergleich der Flächenverhältnisse zeigt, dass keine markanten Unterschiede zwischen den beiden gemessenen Proben bestehen. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei dem verbliebenen, unlöslichen Film auf der Stahloberfläche zum größten Teil um Polycarbonat handelt. Lediglich die Flächenverhältnisse der Spezies  $C_2$  und  $C_4$  zeigen eine geringe Abnahme, welche durch eine Degradation oder Wechselwirkung mit der Stahloberfläche hervorgerufen werden können. Ein Bindungsbruch entlang der Carbonylgruppe oder der aliphatischen Kohlenstoffkette ist auf Grund der niedrigen Bindungsenergie möglich.<sup>10</sup> Dies würde zu einer Verringerung der Anteile der aliphatischen C–C- und O–C(=O)–O -Bindung führen.

## 5.2. Wechselwirkung von dünnen, aufgetropften Polycarbonatschichten mit Metalloberflächen

Zur weiterführenden Untersuchung der Wechselwirkung von Polycarbonat mit unterschiedlichen Metalloberflächen wurden dünne Polymerschichten (mittlere Dicke ca.  $4\text{ }\mu\text{m}$ ) präpariert. Die Polymerschichten wurden sowohl auf Chrom- und Eisenfolie, als auch auf Stahlrohlingen aufgebracht. Anschließend wurden sie in einem Ofen getempert. Vor und nach dem Tempern wurden XPS-Experimente zur Charakterisierung der Probenoberfläche durchgeführt. In einem Vorversuch wurde untersucht, ob mittels Auftropfen einer Polycarbonat-Lösung ein hinreichend dünner Film aus Polymer auf einer Metalloberfläche aufgebracht werden kann. Dafür wurde eine dünne Schicht aus Polycarbonat auf einer Gold-Folie präpariert. In der nachfolgende Abbildung 5.15 ist das Übersichtsspektrum der nicht getemperten Probe auf einer Gold-Folie dargestellt.

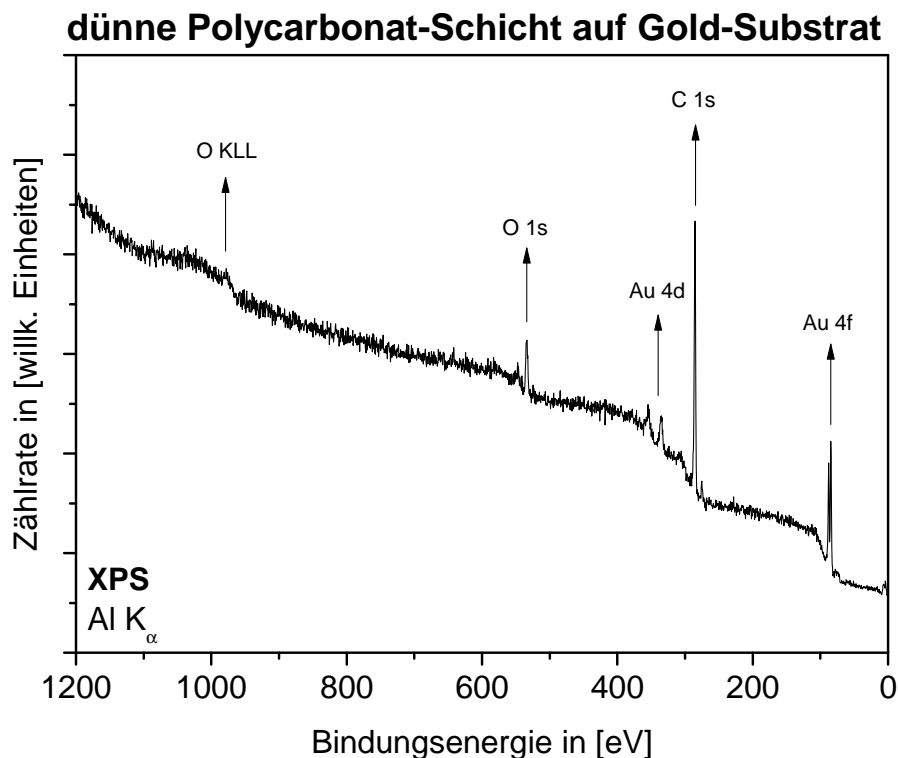


Abbildung 5.15.: XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen, nicht getemperten Polycarbonatschicht auf einer Gold-Folie.

Ein Peak bei 285,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff und ein Peak bei 533,5 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Neben den Komponenten Kohlenstoff (89 at.-%) und Sauerstoff (9 at.-%) sind auch die charakteristischen Banden von Gold (2 at.-%) sichtbar. Das 4d-Orbital von Gold liegt bei 335,0 eV und das 4f-Orbital bei 84,5 eV. Das Spektrum zeigt eine Aufladung der Oberfläche um 2 eV. Die Oberfläche weist eine hinreichend dünne Polymerschicht von unter 15 nm nach dem Auftropfen auf, was durch die geringen Aufladungseffekte und die Detektion von Gold belegt wird. Für das Aufbringen von dünnen Polymerschichten kann das Auftropfen eines definierten Volumens somit genutzt werden.

Im nächsten Schritt wurde eine Eisen-Folie als Metallsubstrat gewählt, da Eisen den Hauptbestandteil von Stahl darstellt. Die präparierten, dünnen Polymerschichten wurden mittels XPS untersucht. In Abbildung 5.16 ist das dazugehörige Übersichtsspektrum dargestellt.

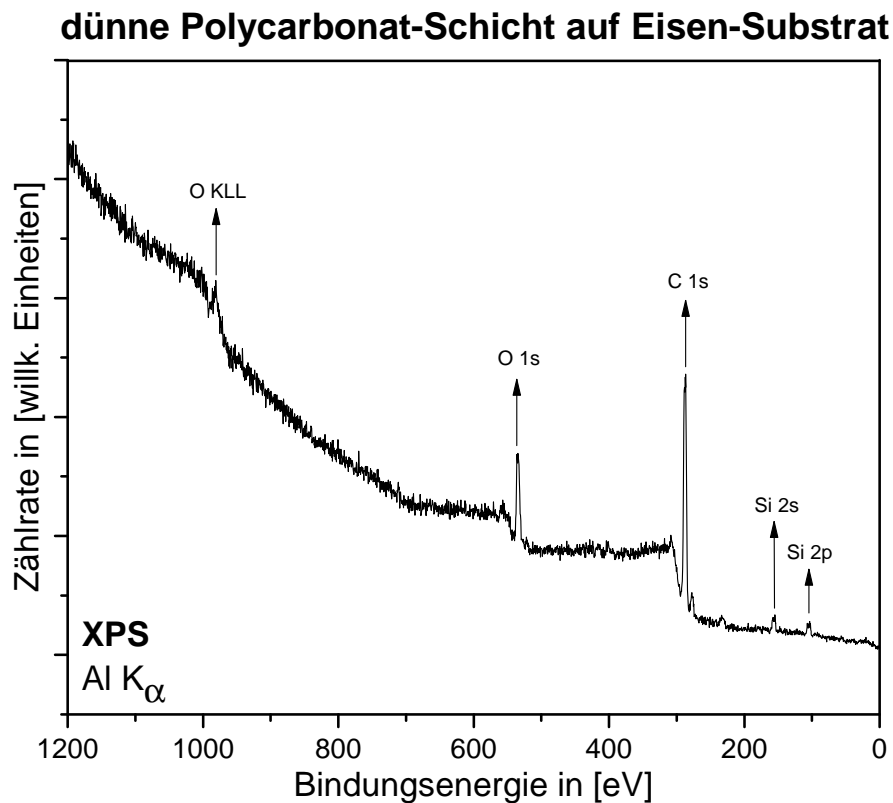


Abbildung 5.16.: XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie vor dem Tempern.

In dem Spektrum sind mehrere Peaks zu erkennen. Der Peak bei 286,5 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff und der Peak bei 534,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Das 2s-Orbital sowie das 2p-Orbital von Silicium sind bei 155,0 eV und 103,5 eV ebenfalls im Spektrum erkennbar. Nicht erkennbar ist der charakteristische Peak für das 2p-Orbital von Eisen, da die aufgebraute Schicht eine Dicke von mehr als 15 nm aufweist. Das nachgewiesene Silicium (6 at.-%) stammt vermutlich vom Glasgefäß des Lösungsmittels, welches für die Herstellung der dünnen Schichten verwendet wurde. Bei dem Kohlenstoff (82 at.-%) und Sauerstoff (12 at.-%) handelt es sich um die Bestandteile des aufgebrauten Polycarbonats. Die Detailspektren des C1s- sowie O1s-Peaks befinden sich im Anhang. Anschließend Untersuchungen mit Hilfe von REM- und AFM-Messungen sollen einen Überblick über die Topografie der aufgetropften Schicht sowie die Bedeckung liefern.

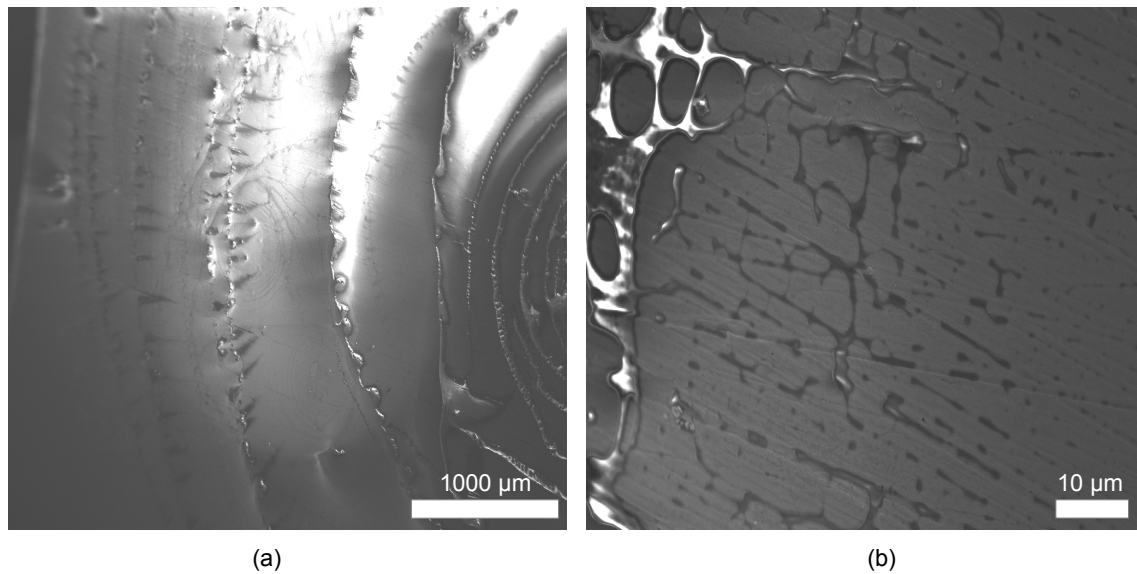


Abbildung 5.17.: (a) und (b) REM-Aufnahmen der Probenoberfläche einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie vor dem Tempern. (Aufnahme: R. Gustus, CZM)

In Abbildung 5.17(a) ist die Probenoberfläche in einer geringen Vergrößerung abgebildet. Auf der Probenoberfläche sind Trocknungsfronten zu erkennen. Während des Verdampfens des Lösungsmittels bildet sich am Rand des Tropfens eine Kapillarströmung aus. Diese treibt die sphärischen Partikel an den Rand des Tropfens, wo sie sich anreichern und in Folge dessen einen ausgeprägten Rand (Trocknungsfront) bilden.<sup>57, 58</sup> Die Trocknungsfronten weisen eine Höhe von 1-3 µm auf. In Abbildung 5.17(b) ist der Bereich zwischen den Trocknungsfronten mit einer größeren Auflösung dargestellt. Auch in diesem Bereich ist die Anhaftung von Polymer zu erkennen. Mit Hilfe einer AFM-Messung soll nachfolgend, mit einer nochmals größeren Auflösung, die Schicht zwischen den Trocknungsfronten charakterisiert werden, um die Bedeckung der Oberfläche zu beurteilen. Abbildung 5.18 zeigt die erstellte AFM-Aufnahme in einem Ausschnitt von 25x25 µm<sup>2</sup>.

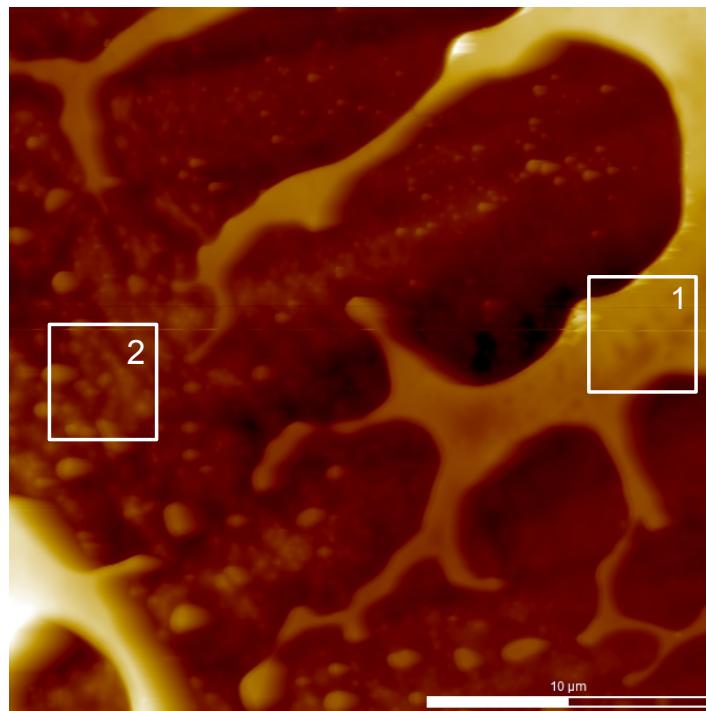


Abbildung 5.18.: AFM-Aufnahme der Probenoberfläche einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie vor dem Tempern in einem Ausschnitt von  $25 \times 25 \mu m^2$ . (Aufnahme: A. Arendt, CZM)

Die Aufnahme zeigt im Ausschnitt 1 ebenfalls deutliche Trocknungsfronten auf der Probenoberfläche. Zusätzlich sind in den Zwischenräumen im Ausschnitt 2 kugelartige Partikel zu erkennen. Dabei handelt es sich um Polymer-Partikel.<sup>59</sup> Die Bereiche zwischen den Trocknungsfronten, zeigen eine regelmäßige Abscheidung von Polymer-Partikeln. Somit ist eine Bedeckung der Oberfläche mit einer Polymerschicht durch das Auftropfen erfolgt.

Im Anschluss an die Präparation der dünnen Schicht wurde die Probe im Ofen getempert und mittels XPS untersucht. Die nachfolgende Abbildung 5.19 zeigt das Übersichtsspektrum der getemperten Oberfläche.

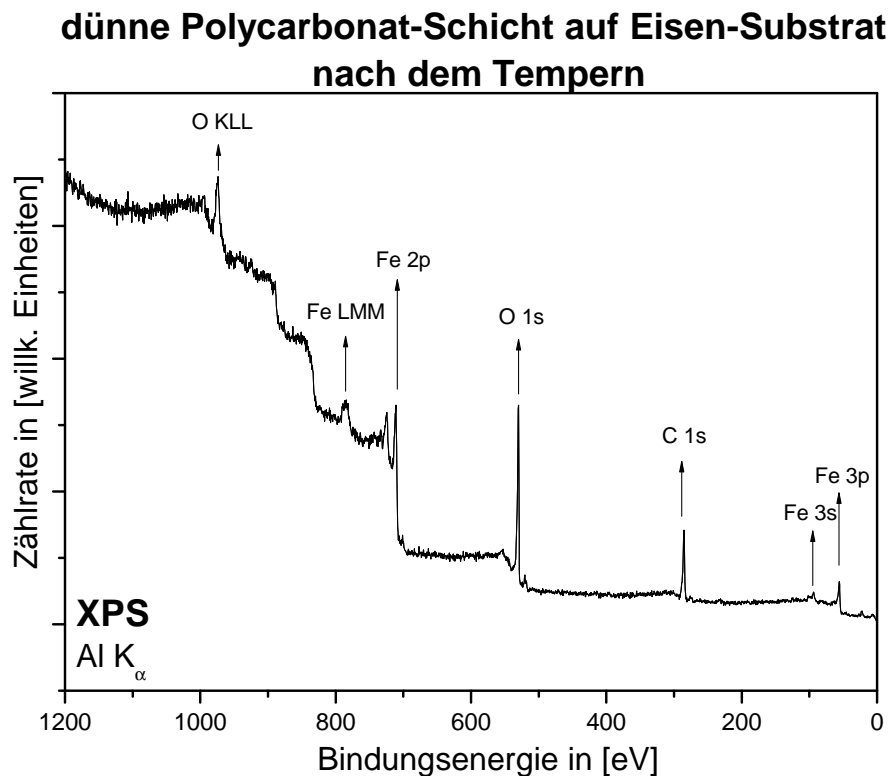


Abbildung 5.19.: XPS-Übersichtsspektrum einer getemperten, dünnen Polycarbonat-schicht auf einer Eisen-Folie.

Der Peak bei 285,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff zugeordnet werden. Außerdem ist der Peak vom 1s-Orbital von Sauerstoff bei 530,0 eV zu erkennen. Zusätzlich sind unterschiedliche Peaks bei 711,0 eV, 94,0 eV und 56 eV im Spektrum sichtbar. Diese können dem 2p-Orbital, dem 3s-Orbital und dem 3p-Orbital von Eisen zugeordnet werden. Der Anteil von Eisen beträgt 19 at.-%. Kohlenstoff und Sauerstoff liegen mit je 44 at.-% und 37 at.-% vor. Um auszuschließen dass das detektierte Eisen von der Metallfolie stammt, wurden erneut REM- und AFM-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.20 zeigt die REM-Aufnahmen der getemperten Oberfläche.

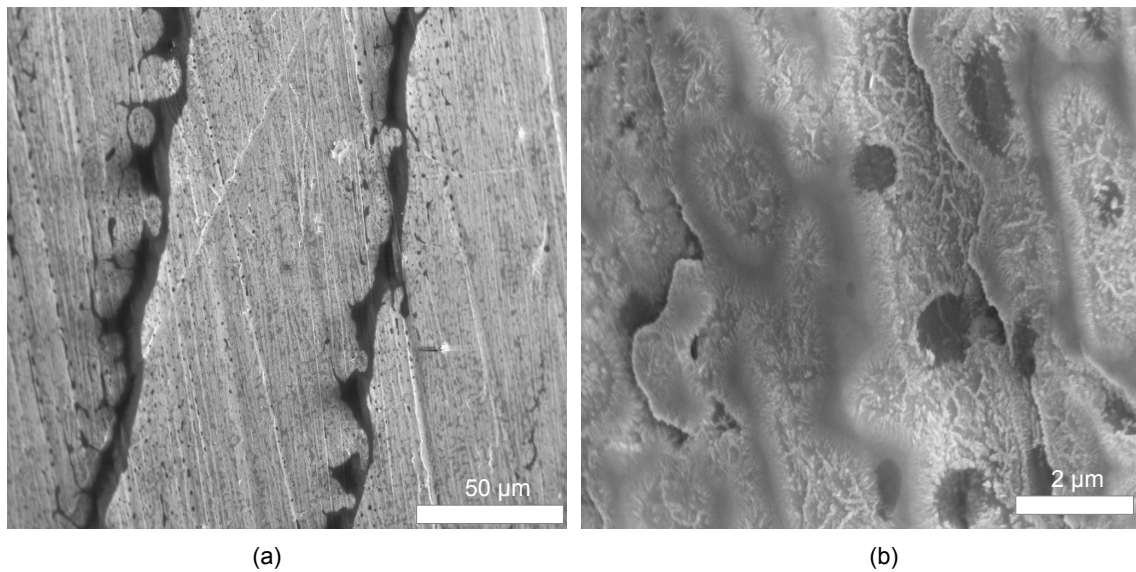


Abbildung 5.20.: (a) und (b) REM-Aufnahmen der Probenoberfläche einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie. (Aufnahme: R. Gustus, CZM).

Die erste Abbildung 5.20(a) zeigt die Trocknungsfronten nach dem Tempern. Während des Temperns verdampft das restliche Lösungsmittel. Außerdem wird die Glasübergangstemperatur (ca.  $145^{\circ}\text{C}$ )<sup>60</sup> während des Temperns überschritten. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe eines Konfokalmikroskops (CLSM) bestimmt. Dabei wurde ausgehend von der reinen Metalloberfläche über die gesamte Polymerschicht, einschließlich der Trocknungsfronten, gemessen. Die mittlere Dicke der gesamten Schicht nach dem Tempern beträgt ca.  $1,61\text{ }\mu\text{m}$ . Es kann zu einer Verringerung der Schichtdicke während des Temperns kommen.<sup>61</sup>

Die Abbildung 5.20(b) zeigt einen nochmals vergrößerten Ausschnitt der Probenoberfläche im Vergleich zu Abbildung 5.20(a). Neben dicken, wurmartigen Strukturen sind auch Bereiche mit kristalliner Morphologie erkennbar. Die Oberflächentopografie entspricht nicht der einer unbehandelten, reinen Stahloberfläche. Um die Schicht zwischen den Trocknungsfronten zu verifizieren, wurden weitere Mikroskop-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 5.21 zeigt eine AFM-Aufnahme der Probenoberfläche in einem Ausschnitt von  $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$ .

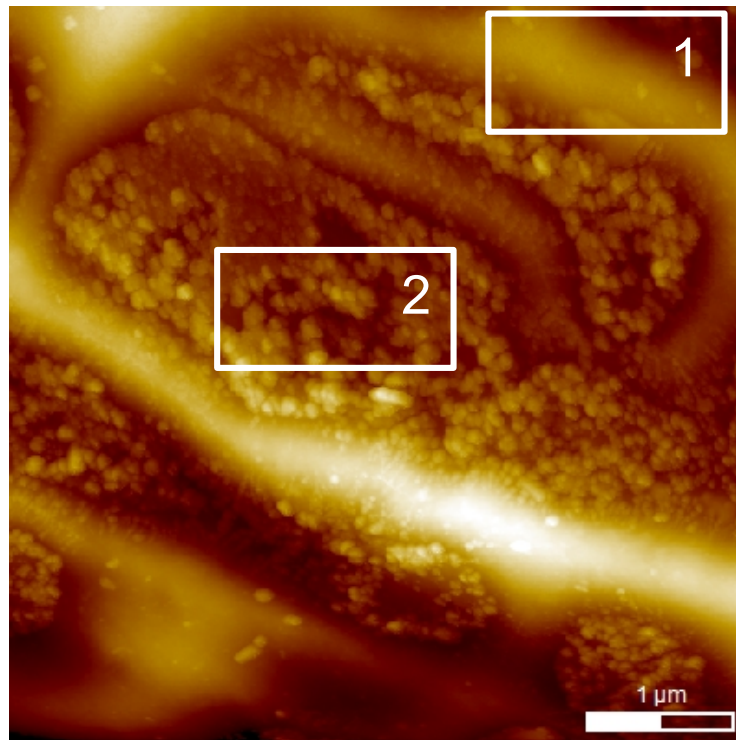


Abbildung 5.21.: AFM-Aufnahme der Probenoberfläche einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie in einem Ausschnitt von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . (Aufnahme: A. Arendt, CZM)

Neben den erhöhten Bereichen der Trocknungsfront (Ausschnitt 1) sind deutlich runde, partikelförmige Ablagerungen auf der Oberfläche zu erkennen (Ausschnitt 2).

Die Trocknungsfronten sind sowohl vor als auch nach dem Tempern mit bloßem Auge sichtbar. Die partikelförmigen Strukturen in Abbildung 5.21 gleichen denen in Abbildung 5.18. Die partikelförmigen Strukturen entsprechen nicht einer reinen, unbehandelten Stahloberfläche (siehe Abbildung 5.1(b)). Daraus geht hervor, dass die Polymerschicht trotz Tempern der Proben intakt geblieben ist. Aus diesem Grund kann das detektierte Eisen nicht ausschließlich von der Metalloberfläche stammen. Eine Verringerung der Polymerschicht-Dicke durch das Tempern ist jedoch nicht auszuschließen.

Ergänzend wurden ebenfalls punktuelle AES-Messungen, wie in Abbildung 5.22 gezeigt, durchgeführt.



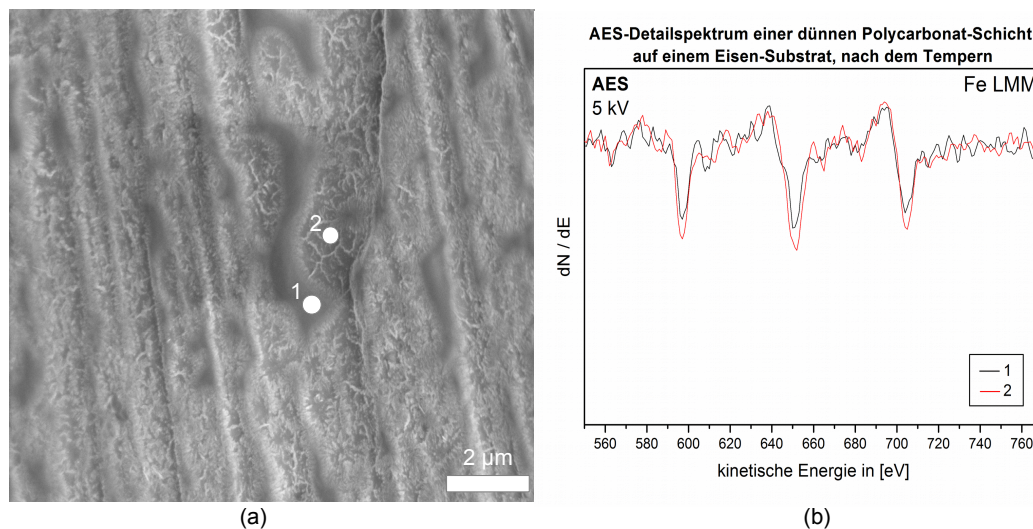


Abbildung 5.22.: (a) REM-Aufnahmen und (b) zugehörige AES-Messung punktueller Bereiche auf der Probenoberfläche einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie. (Aufnahme: R. Gustus, CZM)

Abbildung 5.22(a) zeigt die REM-Aufnahme mit zwei eingezeichneten Messpunkten. Der erste Messpunkt 1 befindet sich auf einer dicken, wurmartigen Struktur aus Polycarbonat. Der zweite Messpunkt 2 befindet sich in einem Bereich, der kristalline Strukturen zeigt. Das AES-Spektrum in Abbildung 5.22(b) zeigt die charakteristischen 3 Peaks (598,0 eV, 652,0 eV, 705,0 eV) des LMM-Überganges von Eisen. An beiden Messpunkten wurde somit Eisen detektiert. Die Detektion von Eisen am Messpunkt 1 führt zu der Annahme, dass Eisen während des Temperns in die Polymerschicht diffundiert ist. Im Vergleich dazu befindet sich im Anhang das AES-Spektrum einer nicht getemperten Polymerschicht auf einer Eisen-Folie. Dieses zeigt lediglich die charakteristische Bande von Kohlenstoff.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden weitere Polymerschichten auf unterschiedlichen Substraten präpariert. Als nächstes Substrat wurde eine Chrom-Folie gewählt. Abbildung 5.23 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum einer Polycarbonatschicht auf einer Chrom-Folie vor dem Tempern.

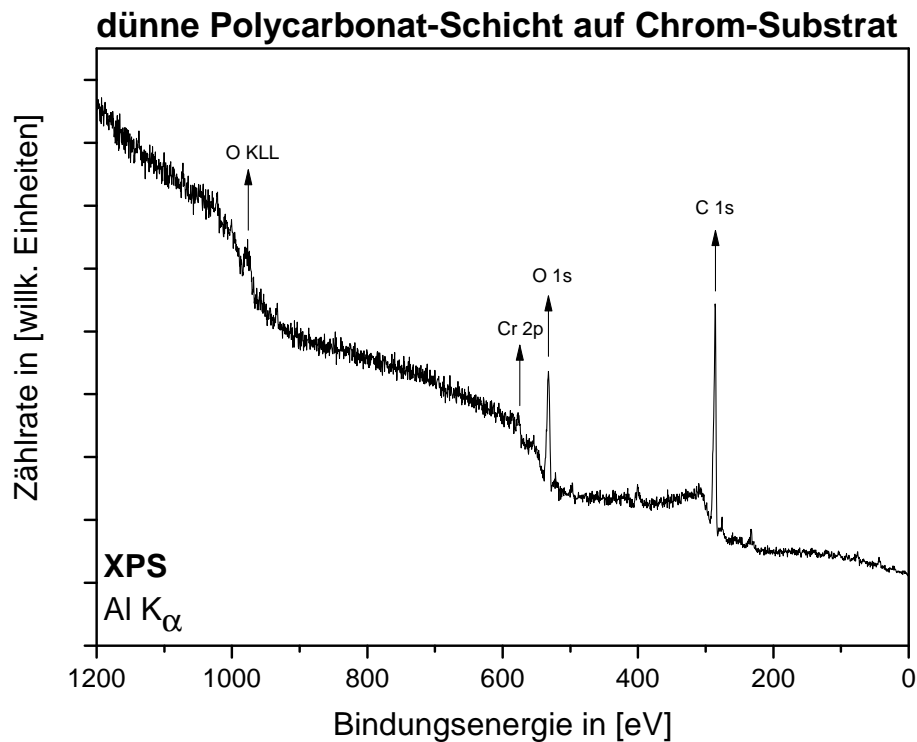


Abbildung 5.23.: XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Chrom-Folie vor dem Tempern.

Der Peak bei 286,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff und der Peak bei 532,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Kohlenstoff (82 at.-%) und Sauerstoff (18 at.-%) stellen die Hauptbestandteile dar. Chrom wurde nicht detektiert. Aus diesem Grund kann von einer Bedeckung der Chrom-Folie mit Polycarbonat ausgegangen werden. Im Anschluss wurde die Probe im Ofen getempert. In Abbildung 5.24 ist das XPS-Übersichtsspektrum nach dem Tempern abgebildet.

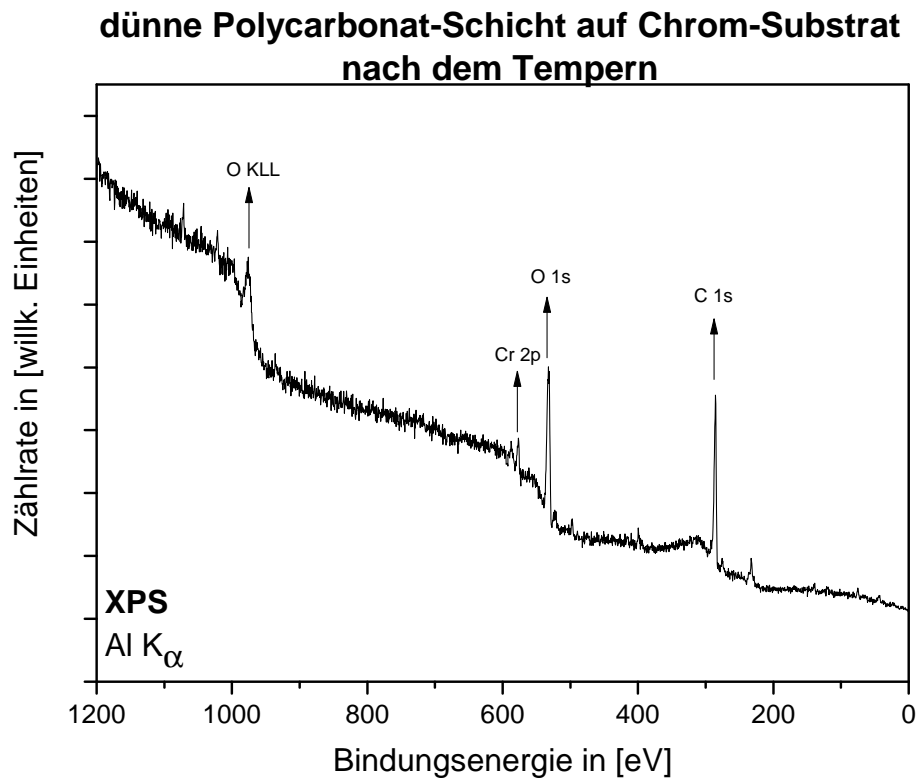


Abbildung 5.24.: XPS-Übersichtsspektrum einer getemperten, dünnen Polycarbonat-schicht auf einer Chrom-Folie.

Der Peak bei 285,5 eV und der Peak bei 532,5 eV können den 1s-Orbitalen von Kohlenstoff und Sauerstoff zugeordnet werden. Bei 577,0 eV ist ein kleiner Peak zu erkennen. Dieser kann dem 2p-Orbital von Chrom zugeordnet werden. Der Gehalt an Chrom nach dem Tempern beträgt 2 at.-%. Der geringe Anteil von Chrom, kann auf einer Diffusion von Chrom in die Polymerschicht beruhen. Allerdings ist der Anteil von Chrom nach dem Tempern deutlich geringer verglichen mit dem Anteil von Eisen (19 at.-%) in Abbildung 5.19. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass Chrom ein anderes Diffusionsverhalten zeigt beziehungsweise eine andere Form der Wechselwirkung mit der umgebenden Schicht eingeht.<sup>29,30</sup>

Im nächsten Schritt wurde eine dünne Polymerschicht auf einem Stahlrohling präpariert. In Abbildung 5.25 ist das XPS-Übersichtsspektrum der Probe abgebildet.

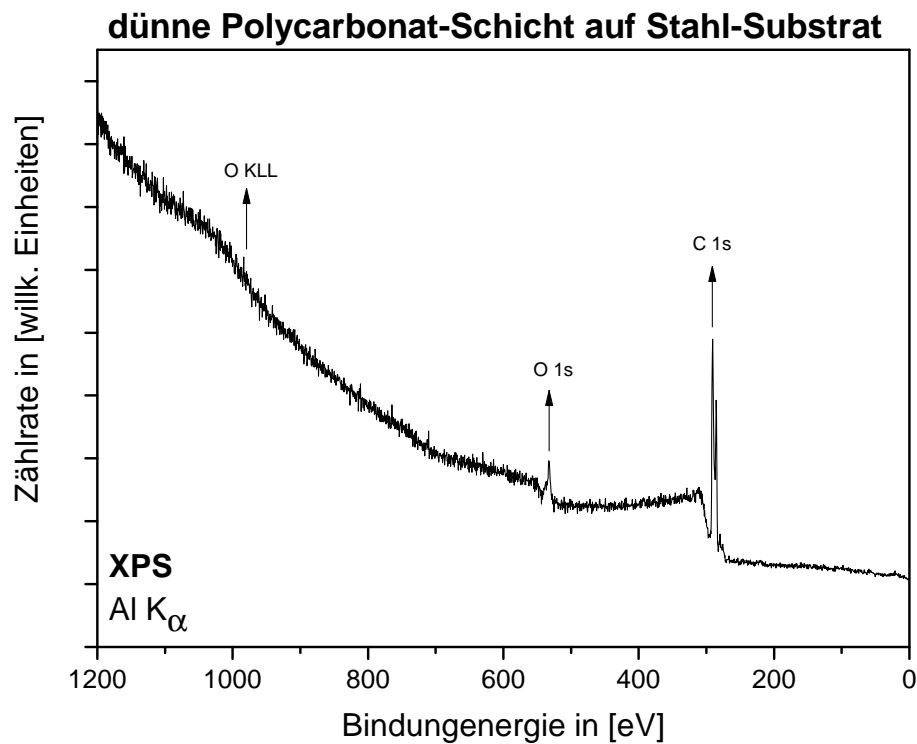


Abbildung 5.25.: XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen Polycarbonatschicht auf einem Stahlrohling vor dem Tempern.

Das Übersichtsspektrum zeigt zwei Peaks bei Bindungsenergien von 285,5 eV und 533,0 eV. Diese können den 1s-Orbitalen von Kohlenstoff und Sauerstoff zugeordnet werden. Die aufgebrachte Polycarbonatschicht bedeckt die Oberfläche vollständig. Die Stahl-Unterlage wurde nicht detektiert. Nachfolgend ist in Abbildung 5.26 das XPS-Übersichtsspektrum der getemperten Probe dargestellt.

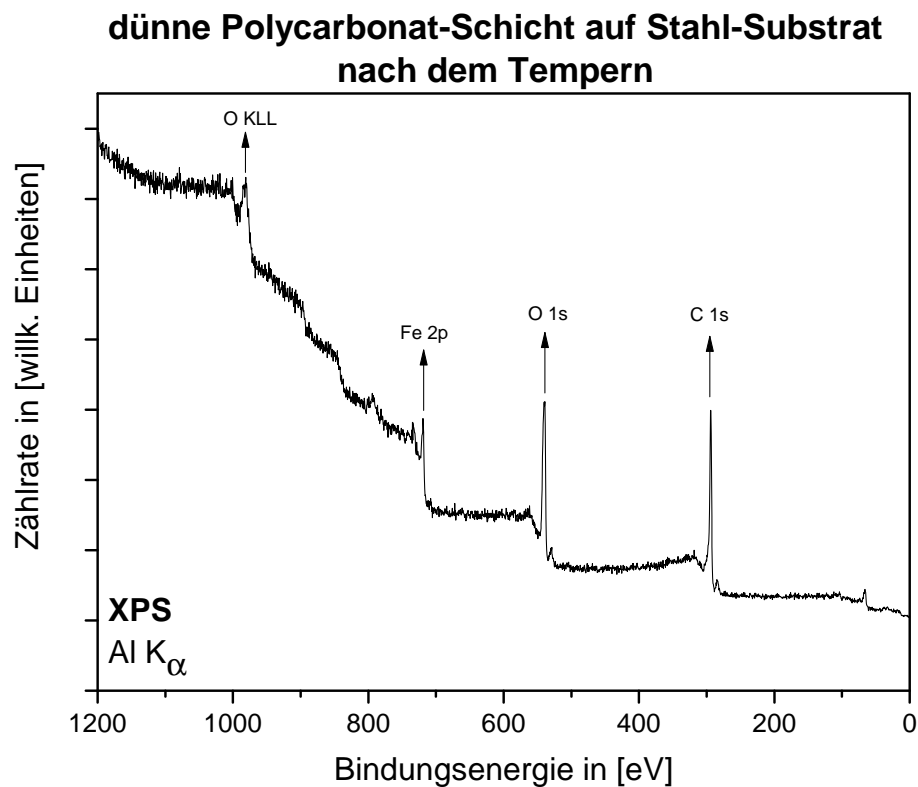


Abbildung 5.26.: XPS-Übersichtsspektrum einer getemperten, dünnen Polycarbonat-schicht auf einem Stahlrohrling.

Neben den 1s-Orbitalen von Kohlenstoff und Sauerstoff bei Bindungsenergien von 285,5 eV und 530,5 eV kann das 2p-Orbital von Eisen dem Peak bei 711,0 eV zugeordnet werden. Chrom wurde nicht detektiert. Der Anteil von Kohlenstoff und Sauerstoff liegt bei jeweils 71 at.-% und 26 at.-%. Der Anteil von Eisen beträgt 3 at.-%. Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass Eisen unter Temperatureinfluss in die Polymerschicht diffundiert ist. Der fehlende Chrom 1s-Peak kann auf den unterschiedlichen Anteilen der Komponenten im Stahl und deren Verteilung an der Oberfläche beruhen. Nachfolgend sind in Abbildung 5.27(a) eine REM-Aufnahme der Probenoberfläche sowie (b) ein AES-Spektrum dargestellt.

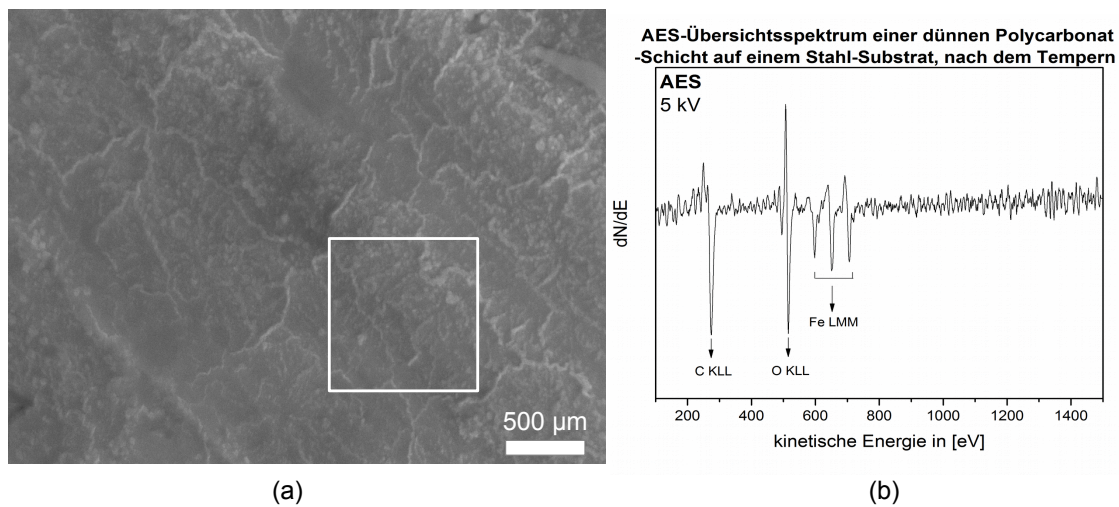


Abbildung 5.27.: (a) REM-Aufnahme einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einem Stahlrohling (b) AES-Spektrum in einem ausgewählten Bereich der Probenoberfläche. (Aufnahme: R. Gustus, CZM)

Abbildung 5.27(a) zeigt eine REM-Aufnahme von der getemperten Probenoberfläche. Auf der Probenoberfläche sind Trocknungsfronten zu erkennen. Zusätzlich sind kristallartige Strukturen auf der Oberfläche sichtbar. Die typischen Polierriefen der Stahloberfläche sind nicht erkennbar. Die Oberfläche scheint nach dem Tempern weiterhin vollständig mit Polymer bedeckt zu sein. Das AES-Spektrum in Abbildung 5.27(b) zeigt bei 274 eV einen Peak, welcher dem KLL-Übergang von Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Ein weiterer Peak ist bei 515 eV zu erkennen, welcher dem KLL-Übergang von Sauerstoff zugeordnet werden kann. Die drei charakteristischen Peaks bei 706 eV, 651 eV und 598 eV können dem LMM-Übergang von Eisen zugeordnet werden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Diffusion von Eisen in eine intakte Polymerschicht. Nachfolgend sind in Abbildung 5.28 Lichtbildaufnahmen der Proben vor bzw. nach dem Tempern abgebildet.

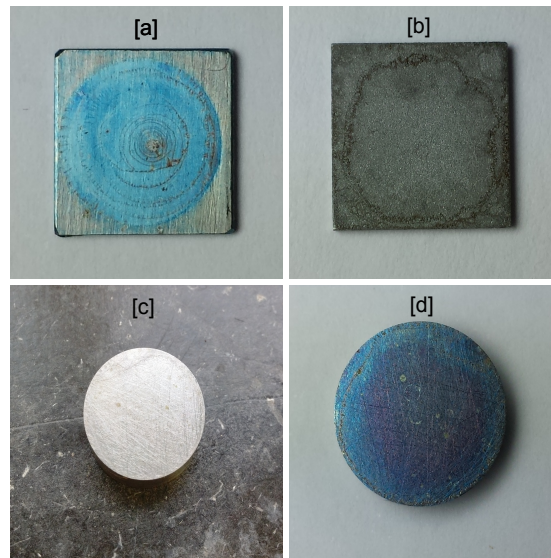


Abbildung 5.28.: Lichtbildaufnahme der getemperten Proben (a) Abbildung einer getemperten Polymerschicht auf einer Eisen-Folie, (b) Abbildung einer getemperten Polymerschicht auf einer Chrom-Folie, (c) Abbildung einer Polymerschicht auf einem Stahlrohling, (d) Abbildung einer getemperten Polymerschicht auf einem Stahlrohling.

Abbildung 5.28[a] zeigt die getemperte Polymerschicht auf einer Eisen-Folie. Es ist eine deutliche Blaufärbung der Polymerschicht zu erkennen. Die getemperte Polymerschicht auf einer Chrom-Folie in Abbildung 5.28[b] zeigt keine farbliche Veränderung. In Abbildung 5.28[c] ist ein Stahlrohling mit einer farblosen, durchscheinenden Polycarbonatschicht vor dem Tempern dargestellt. Abbildung 5.28[d] zeigt hingegen die getemperte Polymerschicht auf dem Stahlrohling. Auch in diesem Fall ist eine deutliche Blaufärbung zu erkennen.

Die gezeigten Lichtbildaufnahmen unterstützen die Annahme einer Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Metall-Substrat. Eine Diffusion von Eisen in dünne Polymerschichten während des Temperns ist möglich. Als Folge kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den diffundierten Eisenionen und der umgebenden Polymerschicht. Eine Möglichkeit stellt die Bildung von Polymer-Metall-Komplexen<sup>37,62</sup> dar. Ebenso kann die thermische Degradation<sup>11,40</sup> durch die Polymer-Metall-Wechselwirkung katalysiert werden. Die Bildung von Polymer-Metall-Komplexen kann eine farbliche Veränderung der Polymerschicht verursachen.<sup>16</sup> Sollte Chrom ebenfalls diffundieren, zeigt sich keine farbliche Veränderung und deshalb wahrscheinlich keine spezifische Wechselwirkung mit der Polymerschicht.<sup>29,30</sup>

Anschließend wurde mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie eine zusätzliche Charakterisierung der getemperten, dünnen Polymerschichten vorgenommen. Abbildung 5.29 zeigt

die UV/Vis-Spektren der drei getemperten Proben.

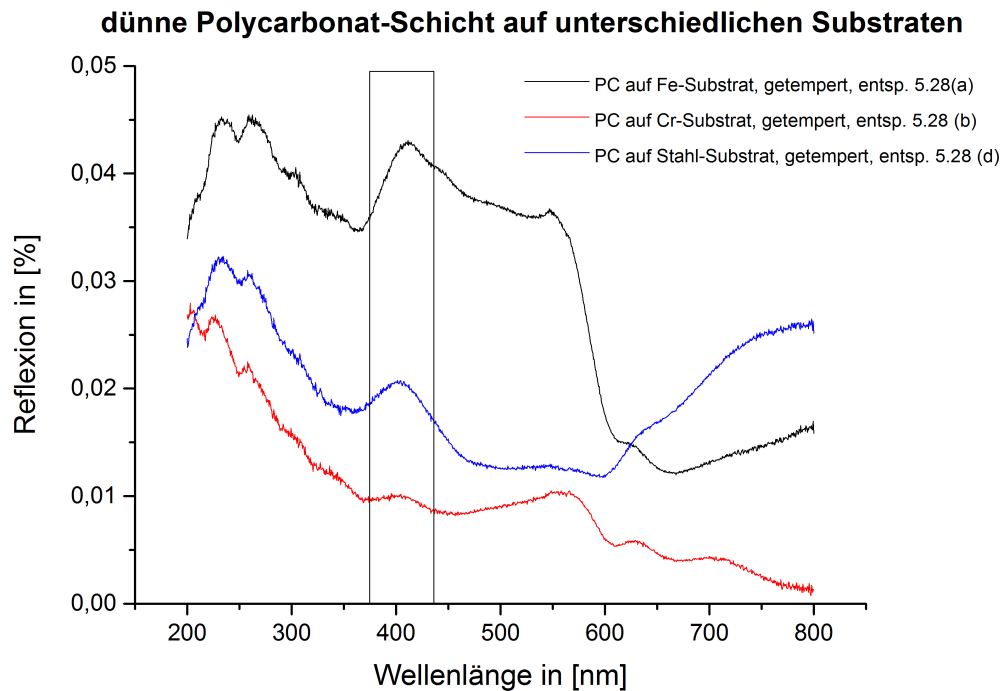


Abbildung 5.29.: UV/Vis-Spektren der getemperten Polymerschichten auf Eisen-Folie, Chrom-Folie und einem Stahlrohling, gemessen bei einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  (Aufnahme: M. Olschewski, IEC).

Die Messkurven in Abbildung 5.29 zeigen unterschiedliche Strukturen. Da die Proben eine sichtbare Blaufärbung aufweisen ist der Bereich von 380-440 nm von besonderem Interesse. Sowohl die getemperte Schicht auf der Eisen-Folie als auch auf dem Stahlrohling zeigen eine Bande bei ca. 400 nm. Eine Reflexion in diesem Bereich resultiert in einer sichtbaren Blaufärbung der dünnen Polymerschichten. Die getemperte Polymerschicht auf der Chrom-Folie zeigt keine Bande bei 400 nm. Die UV/Vis-Untersuchungen bei niedrigen Einfallswinkeln zeigen des Weiteren, dass die farbliche Veränderung keine Folge von Interferenz mit der Metalloberfläche ist. Wahrscheinlich kommt es zu einer farblichen Veränderung auf Grund der Wechselwirkung und Komplexbildung von diffundierten Eisenionen mit Polycarbonat.



## 5.3. Wechselwirkung von abgeschiedenen Eisen-Filmen mit Polycarbonatschichten

Die bereits gezeigten Ergebnisse wurden durch den Kontakt von Polycarbonat mit einer festen Metall-Oberfläche erzielt. Ergänzend zu diesen Versuchen wurde Eisen auf eine Polycarbonat-Schicht, mittels eines Metallverdampfer, abgeschieden. Dafür wurde zuvor Polycarbonat auf einem Silicium-Träger präpariert. Silicium eignet sich als Träger-Material, im Gegensatz zu einer Metalloberfläche, da keine Wechselwirkung erwartet wird. Die mit Eisen bedampften Polycarbonat-Schichten wurden anschließend in einer UHV-Kammer getempert.

Abbildung 5.30(a) zeigt das XPS-Spektrum der gereinigten Silicium-Oberfläche. Zunächst wurde die Probe im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Anschließend wurde die Probe im Ultrahochvakuum auf 650°C geheizt. Der Peak bei 533,5 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Zusätzlich kann das 2s- und das 2p-Orbital von Silicium bei 151,5 eV und 100,5 eV im Spektrum zugeordnet werden. Im Spektrum ist außerdem ein Peak bei 285,0 eV sichtbar. Dabei handelt es sich um das 1s-Orbital von Kohlenstoff. Der Anteil von Kohlenstoff am gesamtstöchiometrischen Verhältnis beträgt lediglich 6 at.-%. Der Anteil von Sauerstoff und Silicium beträgt 46 at.-% bzw. 48 at.-%. Eine vollständige präparative Entfernung von Sauerstoff und Kohlenstoff von der Probenoberfläche war apparativ bedingt nicht möglich.

Die Abbildung 5.30(b) zeigt die präparierte Polycarbonatschicht auf der gereinigten Silicium-Oberfläche. Neben dem 1s-Orbital von Kohlenstoff bei 291,5 eV kann das 2s- und 2p-Orbital von Silicium bei 160,5 eV bzw. 109,5 eV im Spektrum zugeordnet werden. Der Peak bei 538,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Alle Peaks zeigen eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auf Grund der dielektrischen Eigenschaften der Polymeroberfläche und der damit verbundenen Aufladung. Der Anteil von Silicium beträgt 8 at.-%, die Anteile von Sauerstoff und Kohlenstoff liegen hingegen bei 21 at.-% und 71 at.-%. Kohlenstoff und Sauerstoff sind wie erwartet die Hauptbestandteile der Probenoberfläche. Das detektierte Silicium stammt von der Unterlage. Der Grund ist vermutlich eine geringe Schichtdicke. Durch die Bedeckung mit Polycarbonat kommt es zu einer Abnahme des Siliciumgehalts von 48 at.-% auf 8 at.-%.

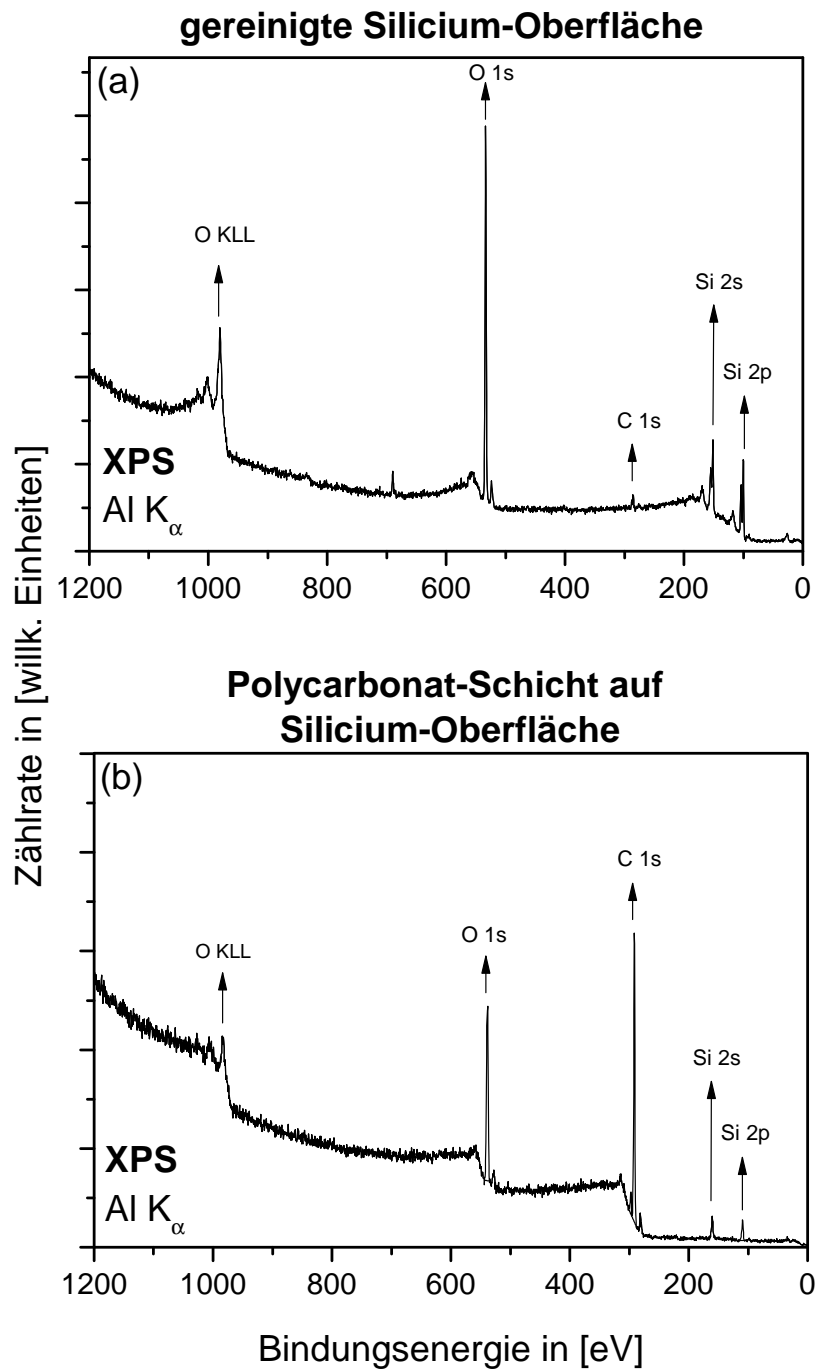


Abbildung 5.30.: Übersichtsspektren der gereinigten Silicium-Oberfläche und der aufgebrachtten Polycarbonat-Schicht.

Im nächsten Schritt wurde Eisen auf die präparierte Polycarbonat-Oberfläche abgeschieden. In der Abbildung 5.31 ist das XPS-Übersichtsspektrum dargestellt.

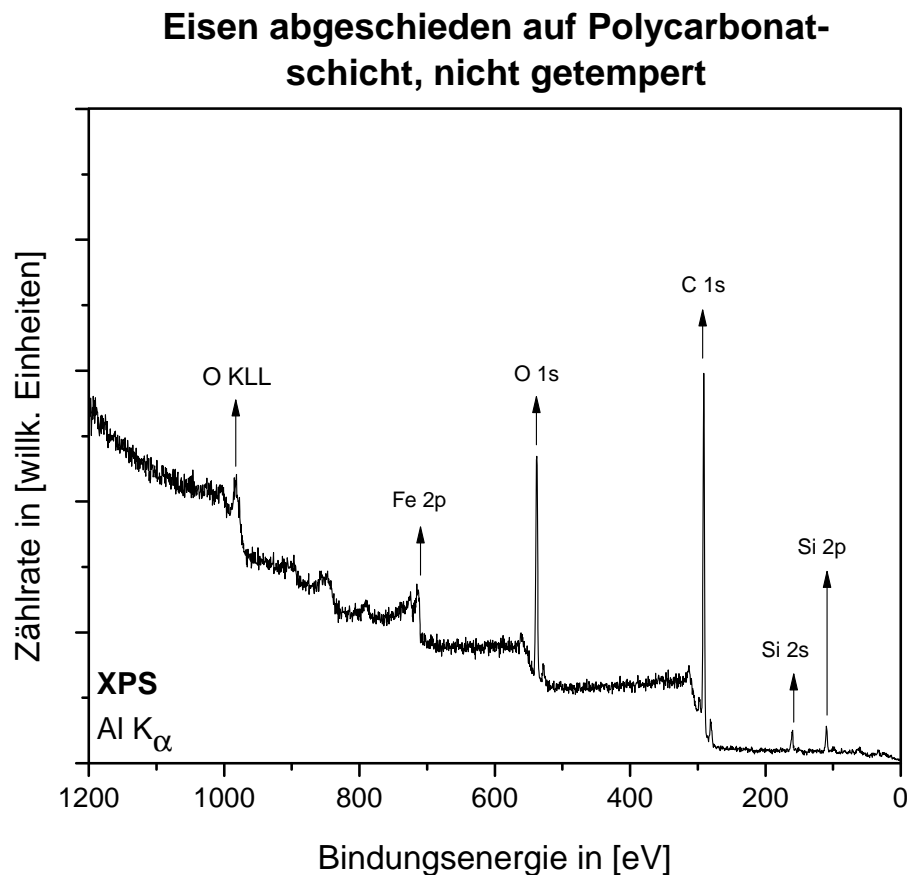


Abbildung 5.31.: XPS-Übersichtsspektrum nach dem Abscheiden von Eisen auf eine Polycarbonatschicht.

Der Peak bei 291,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff zugeordnet werden. Ein weiterer Peak bei 538,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugewiesen werden. Die Anteile beider Elemente betragen 74 at.-% bzw. 18 at.-%. Damit stellen Kohlenstoff und Sauerstoff die Hauptkomponenten dar. Neben diesen kann auch das 2s- und 2p-Orbital von Silicium bei 160,5 eV und 109,5 eV im Spektrum zugeordnet werden. Der Anteil von Silicium an der Gesamtstöchiometrie beträgt 6 at.-%. Der Peak bei 713,0 eV kann dem 2p-Orbital von Eisen zugeordnet werden. Es konnte erfolgreich Eisen abgeschieden werden. Eisen ist mit einem Anteil von 2 at.-% vorhanden. Der geringe Anteil von Eisen zeigt, dass nur eine dünne Schicht von Eisen abgeschieden wurde.

Für eine Abschätzung der Schichtdicke wurde in einem Vorversuch die Aufdampftrate bestimmt. Zu diesem Zweck wurde Eisen auf eine gereinigte Silicium-Oberfläche ohne Polycarbonat-Schicht abgeschieden. Dieser Versuch wurde zweimal durchgeführt. Für die Bestimmung der Aufdampftrate wurde der Silicium 2p-Peak ausgewertet. Die Aufdampftrate wurde mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung 5.1 abgeschätzt.

$$d = \lambda \cdot \cos(\alpha) \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I(d)}\right) \quad 5.1$$

$d$ : Schichtdicke

$\lambda$ : mittlere freie Weglänge

$\alpha$ :  $45^\circ$

$I_0$ : Intensität des Si2p-Peaks vor dem Abscheiden

$I(d)$ : Intensität des Si2p-Peaks nach dem Abscheiden

Der angenommene Wert für die mittlere freie Weglänge konnte der Literatur entnommen werden.<sup>63</sup> Der Winkel  $\alpha$  entspricht dem Austrittswinkel der Elektronen aus der Probenoberfläche bezüglich der Probennormale und der optischen Achse des Halbkugelanalysators. In der nachfolgenden Tabelle 5.5 sind die Aufdampfraten zusammengefasst.

Tabelle 5.5.: Intensitäten vor und nach dem Abscheiden von Eisen auf Silicium, sowie die Aufdampfrate pro Minute.

	$I_0$	$I(d)$	$\lambda$ in nm	d	Aufdampfzeit in min	nm/min
1	31955	22664	2,10	0,51	5	0,10
2	22664	20373	2,10	0,16	5	0,03

Die Aufdampfraten betragen deutlich unter 1 nm pro Minute. Die Unterschied zwischen den zwei angegebenen Aufdampfraten beruht auf einer geringen Abweichung des Emissionsstroms während der zwei Aufdampfversuche. Während des Experimentes zur Bestimmung der Aufdampfrate wurde eine Schicht aus Eisen von ca. 0,7 nm Dicke abgeschieden.

Um eine Aussage zur Wechselwirkung von Polycarbonat mit der abgeschiedenen Eisenschicht zu treffen, soll nachfolgend das Detailspektrum von Kohlenstoff ausgewertet werden. Dabei zeigt Abbildung 5.32 das Kohlenstoff-Detailspektrum vor und nach dem Abscheiden von Eisen auf Polycarbonat.

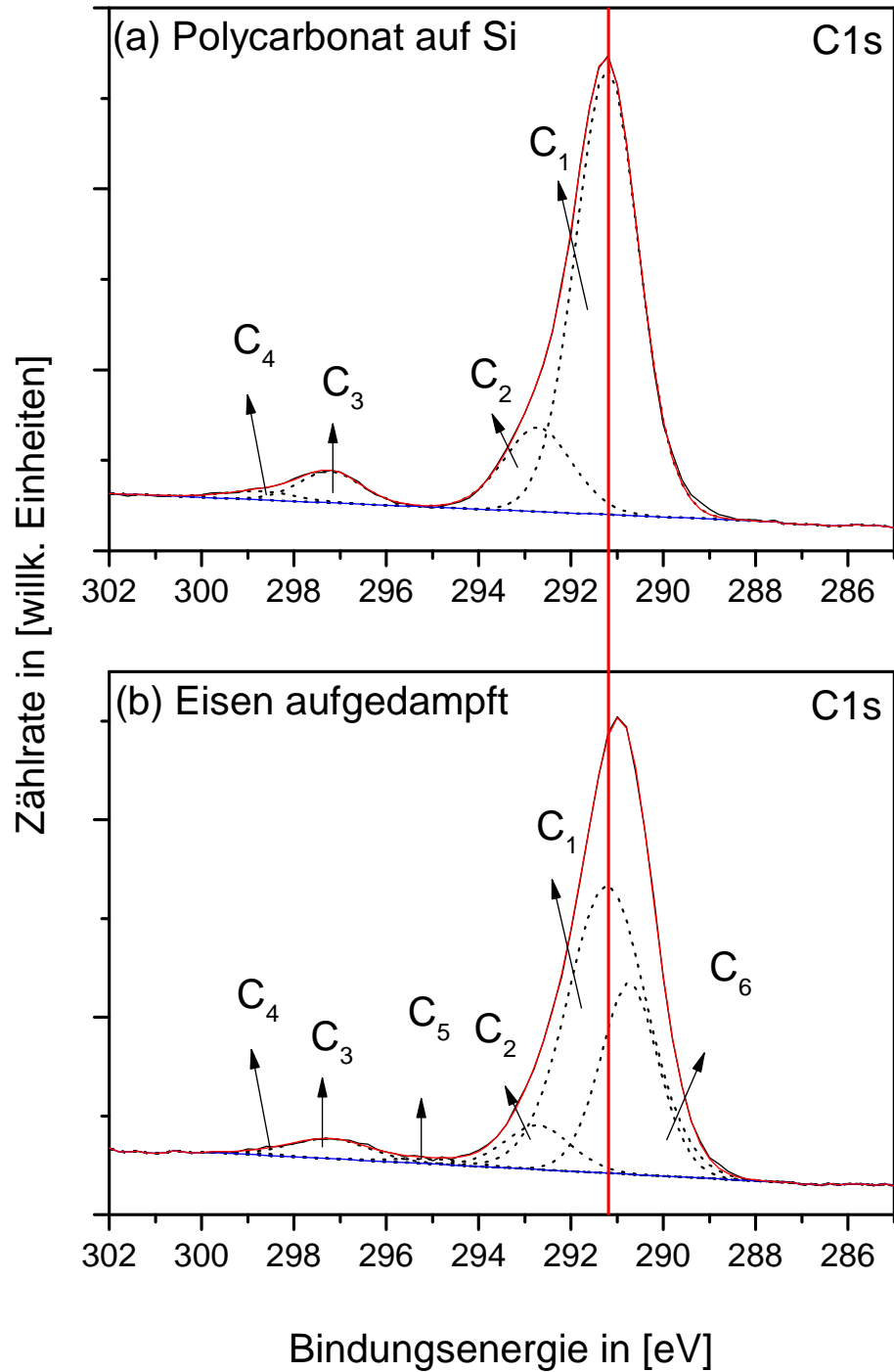


Abbildung 5.32.: Kohlenstoff-Detailspektren C1s einer Referenzmessung von Polycarbonat auf Silicium und der abgeschiedenen Eisenschicht auf der Polycarbonatoberfläche.

Das Detailspektrum in Abbildung 5.32(a) setzt sich aus 4 verschiedene Kohlenstoff-Spezies ( $C_1$ - $C_4$ ) zusammen. Die Bindungsenergien betragen 291,2 eV, 292,7 eV, 297,2 eV und 298,6 eV. Das Detailspektrum in Abbildung 5.32(b), nach dem Abscheiden von Eisen, setzt sich aus 6 verschiedenen Kohlenstoffspezies ( $C_1$ - $C_6$ ) zusammen. Die Bindungsenergien betragen 290,7 eV, 291,2 eV, 292,7 eV, 295,0 eV, 297,2 eV und 298,6 eV. Eine detaillierte Zuordnung der Peaks zu einzelnen Kohlenstoff-Spezies ist in Tabelle 5.6 aufgelistet. Für die Bestimmung der Verhältnisse wurde die Peakfläche der jeweiligen Spezies ( $C_1 - C_6$ ) in Bezug zur Peakfläche der Spezies  $C_3$ (O-C(=O)-O) normiert. Daher ergibt sich für die beiden Spezies  $C_3$  sowohl für den Reinstoff als auch für die behandelte Probe ein Wert von 1,0.

Tabelle 5.6.: Vergleich der Flächenverhältnisse vor dem Abscheiden von Eisen und nach dem Abscheiden.

	Referenz	Eisen abgeschieden
$C_1$ (C-C)	14,5	14,3
$C_2$ (C-O arom)	2,9	1,8
$C_3$ (O-C(=O)-O)	1,0	1,0
$C_4$ ( $\pi - \pi^*$ )	0,3	0,1
$C_5$ (O-C=O)	/	0,2
$C_6$ (C-C...Fe)	/	6,9

Der auf Grundlage der Literatur vorgenommene Peakfit der einzelnen Kohlenstoff-Spezies an die Messkurve weicht jedoch von der Referenz in Abbildung 5.2(b) ab. Der Peakfit aus Abbildung 5.32 zeigt, dass die beiden Spezies C-C (aliph.) und C-C (arom.) zusammengefasst wurden. Dies erleichtert die Übersichtlichkeit der Darstellung. Die Spezies  $C_1$  kann somit einer allgemeinen C-C-Bindung zugeordnet werden, die sowohl die aliphatischen als auch aromatischen Kohlenstoffanteile im Polycarbonat betrifft. Die Spezies  $C_2$  kann der (C-O arom)-Gruppe im Molekül zugeordnet werden. Der Vergleich der Flächenverhältnisse zeigt, dass der relative Anteil der  $C_2$ -Spezies abnimmt. Dies könnte durch einen Bindungsbruch der funktionellen C-O arom-Gruppe erklärt werden. Als Folge dessen kann es zu einer Wechselwirkung mit den Eisenionen kommen. In diesem Fall könnte es sich um eine im weitesten Sinne gefasste Metall-Carbonyl-Bindung handeln.

Zusätzlich ist die für Polycarbonat charakteristische Spezies  $C_3$ , bei der es sich um die Carbonylgruppe handelt (O-C(=O)-O), erkennbar. Die Spezies  $C_4$  kann dem  $\pi - \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden. In der Spezies  $C_4$  wurden ebenfalls 2 einzelne Spezies, die beide dem  $\pi - \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden, zusammengefasst. Der  $\pi - \pi^*$ -Übergang beruht auf der Wechselwirkung der aromatischen Ringe mit den zuvor angeregten Elektronen der aromatischen Kohlenstoffatome.

Zusätzlich zeigt das Spektrum in Abbildung 5.32(b), nach dem Aufdampfen von Eisen, zwei neue Spezies. Bei der Spezies  $C_5$  bei 295,0 eV handelt es sich um das

O—C=O-Fragment. Eine weitere Spezies ist bei 290,7 eV erkennbar. Diese befindet sich bei niedrigeren Bindungsenergien als die aliphatische C—C-Bindung. Es ist anzunehmen, dass es sich um eine Wechselwirkung zwischen den aromatischen Anteilen im Molekül und dem abgeschiedenen Eisen ( $C-C \cdots Fe$ ) handelt. Shabanova et. al. untersuchte mit Hilfe von XPS-Experimenten unterschiedliche Eisen-Verbindungen wie auch Eisencarbid.<sup>64</sup> Bei der Auswertung des Detailspektrums von Kohlenstoff konnte eine Spezies bei 284,1 eV als Fe—C identifiziert werden. Lee et. al. beschrieb die Anbindung von Benzol auf einer Platinoberfläche.<sup>65</sup> Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Ringe und der Platinoberfläche. Die gezeigten XPS-Spektren wiesen eine neue Spezies bei 284,7 eV auf. Diese befindet sich im Spektrum unterhalb der Bindungsenergie einer C—C-Bindung und konnte von Lee et. al. auf die Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und den aromatischen Ringen zurückgeführt werden. Yang et. al. untersuchte die  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung von Benzylmercaptan und Kohlenstoff-Nanotubes. Die gezeigten XPS-Spektren weisen eine Spezies bei 284,6 eV auf, welche von Yang et. al. den  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe des Benzylmercaptans mit den Kohlenstoffringen der Nanotube-Oberfläche zugeordnet werden konnten.<sup>66</sup> Die Bildung einer stabilen Fe—C-Bindung mit den Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringes ist unwahrscheinlich, auf Grund der hohen Bindungsenergie innerhalb des aromatischen Ringes. Wahrscheinlicher ist eine Wechselwirkung zwischen den freien  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Ringes und den Eisenionen.

Die gezeigten Ergebnisse deuten auf eine vielfältige Wechselwirkung zwischen den Eisenionen und den Polymerketten hin. Wie in diesem Kapitel beschrieben, kann es sowohl zu einer Interaktion der Eisenionen mit dem aromatischen Ringsystem als auch der funktionellen C-O-Gruppe, nach vorherigem Bindungsbruch, kommen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird auch die Wechselwirkung der Eisenionen mit der Carbonylgruppe diskutiert werden. Nachfolgend werden die Ergebnisse der im Ultrahochvakuum getemperten Probe eingehend beschrieben.

Nach dem Aufdampfen wurde die Probe in der UHV-Kammer bei 200°C getempert. Die Temperatur liegt deutlich unterhalb der Verarbeitungs- bzw. Degradationstemperatur von Polycarbonat. Die nachfolgende Abbildung 5.33 zeigt das Übersichtsspektrum einer getemperten Probe.

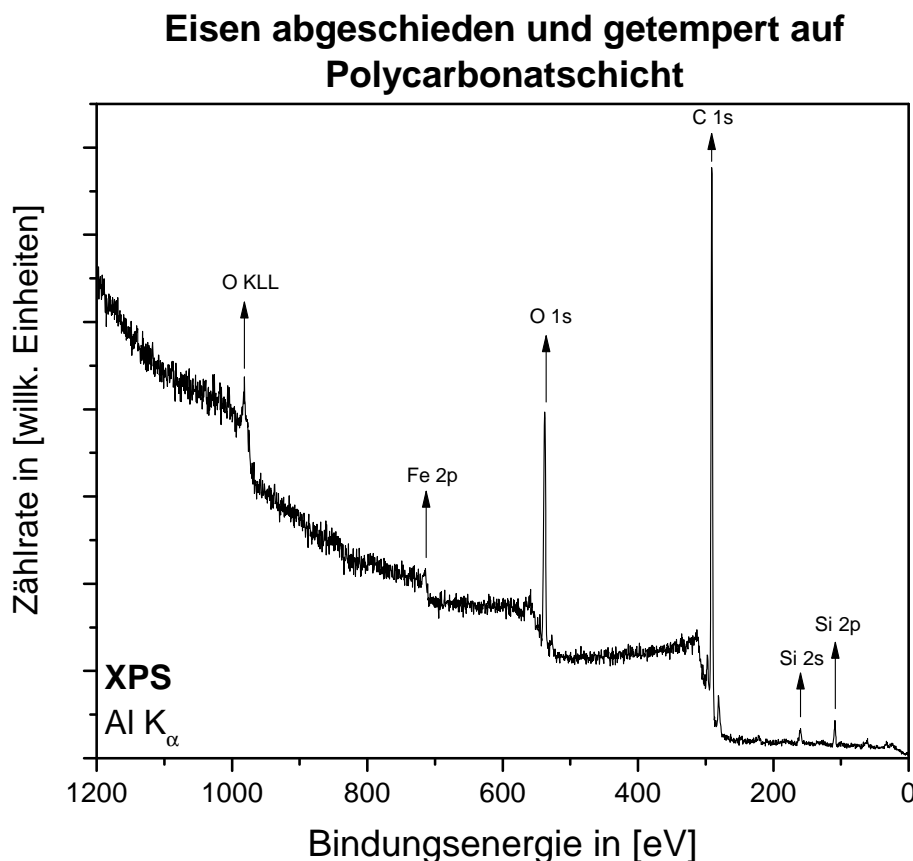


Abbildung 5.33.: XPS-Übersichtsspektrum nach dem Tempern der abgeschiedenen Eisenschicht auf einer Polycarbonatoberfläche.

Der Peak bei 291,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff und der Peak bei 538,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Zusätzlich können bei 109,0 eV und 160,0 eV das 2p- und das 2s-Orbital von Silicium zugeordnet werden. Bei einer Bindungsenergie von 714,0 eV ist das 2p-Orbital von Eisen nur noch schwach erkennbar. Der prozentuale Anteil von Eisen liegt nach dem Tempern bei unter 1 at.-%. Eine Reduktion des Eisenanteils durch die Diffusion von Eisenionen in die Polymerschicht ist möglich. Im Gegensatz dazu stellen Sauerstoff mit 15 at.-% und Kohlenstoff mit 81 at.-% die Hauptkomponenten der Oberfläche dar. Silicium ist mit 4 at.-% vorhanden. Der nachgewiesene Anteil von Silicium vor dem Tempern betrug 6 at.-%. Die Dicke der Polymerschicht scheint durch das Tempern nicht abgenommen zu haben. Ein Grund dafür ist vermutlich die niedrige Temperatur während des Temperns. In der nachfolgenden Abbildung ist das Detailspektrum von Kohlenstoff vor und nach dem Tempern vergleichend dargestellt.



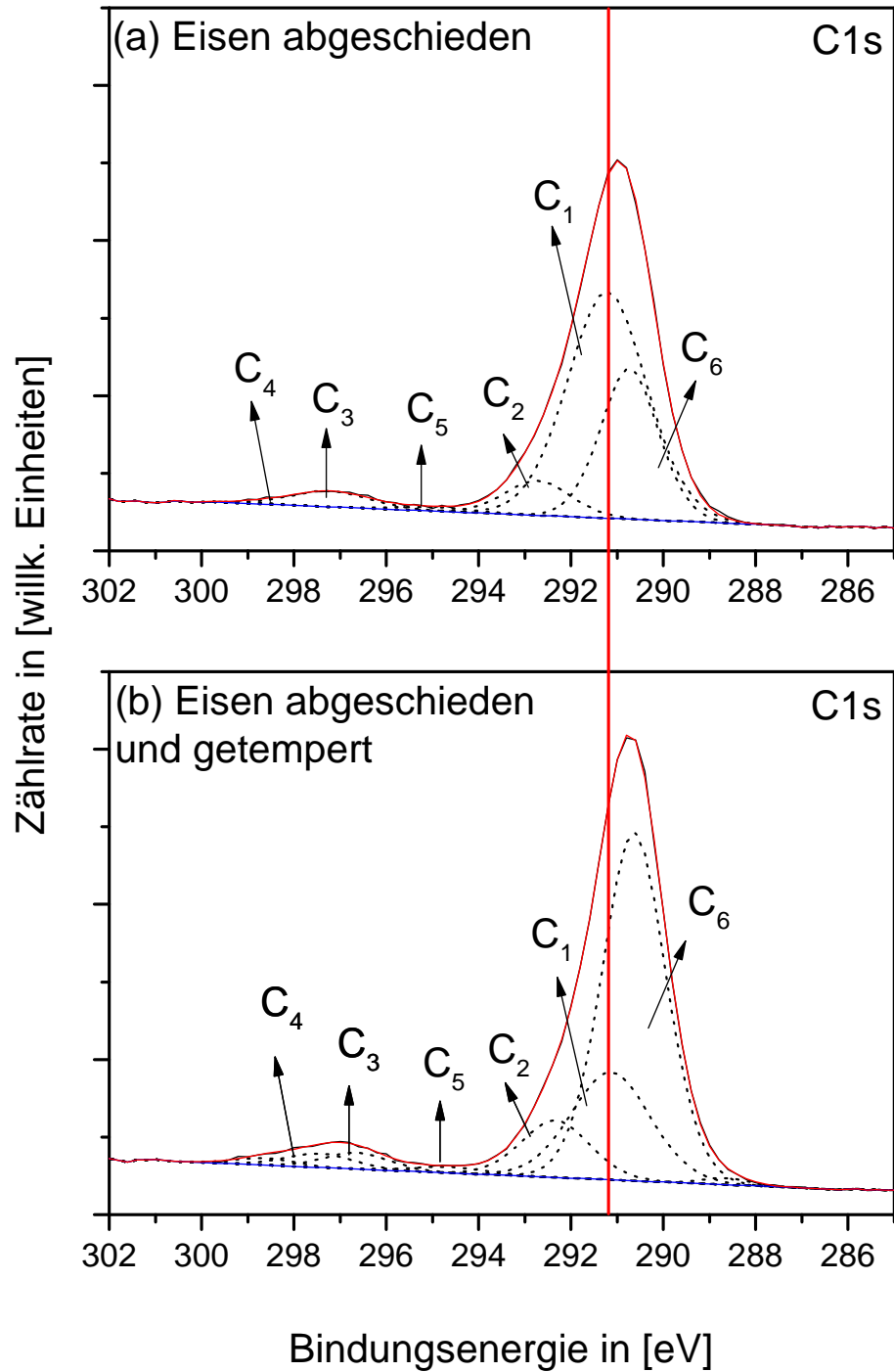


Abbildung 5.34.: Kohlenstoff-Detailspektren C1s vor und nach dem Tempern der aufgedampften Eisenschicht.

Die beiden in Abbildung 5.34 dargestellten Kohlenstoffspektren weisen 6 verschiedene Spezies ( $C_1$ - $C_6$ ) auf. Die Bindungsenergien betragen 290,7 eV, 291,2 eV, 292,7 eV, 297,2 eV, 295,0 eV und 298,6 eV. Eine detaillierte Zuordnung der einzelnen Spezies ist in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Tabelle 5.7.: Vergleich der Flächenverhältnisse nach dem Abscheiden von Eisen und nach dem Tempern bei 200°C.

	Eisen aufgedampft	Eisen getempert
$C_1(\text{C}-\text{C})$	14,3	8,0
$C_2(\text{C}-\text{O arom})$	1,8	0,8
$C_3(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O})$	1,0	1,0
$C_4(\pi - \pi^*)$	0,1	0,1
$C_5(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	0,2	0,2
$C_6(\text{C}-\text{C} \cdot \cdot \text{Fe})$	6,9	8,8

Die Spezies  $C_1$  -  $C_4$  gleichen den Spezies in Abbildung 5.32. Die Spezies  $C_5$  bei 295,0 eV kann dem  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ -Fragment zugeordnet werden. Bei der Spezies  $C_6$  bei 290,7 eV kann es sich um eine  $(\text{C}-\text{C} \cdot \cdot \text{Fe})$ -Bindung handeln. Der relative Anteil der  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung hat nach dem Tempern abgenommen. Gleichzeitig hat der Anteil der  $(\text{C}-\text{C} \cdot \cdot \text{Fe})$ -Wechselwirkung zugenommen. Die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes und dem aufgedampften Eisen liefert eine mögliche Erklärung der Veränderungen. Der relative Anteil der funktionellen  $\text{C}-\text{O arom}$ -Gruppe nimmt ebenfalls ab. Ein Bindungsbruch und anschließende Wechselwirkung mit den Eisenionen ist auch möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich Eisen auf eine Polycarbonatoberfläche aufgedampft. Die Abnahme des Eisen-Anteils auf der Probenoberfläche nach dem Tempern im UHV belegt eine Diffusion von Eisenionen in die Polymerschicht. Außerdem zeigt die Auswertung der Detailspektren eine chemische Veränderung des Polycarbonats durch die Wechselwirkung mit den aufgedampften Metallionen. Als chemische Veränderung konnte die Bildung einer  $(\text{C}-\text{C} \cdot \cdot \text{Fe})$ -Bindung identifiziert werden. Zusätzlich kommt es zu einer Abnahme der  $\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}$ -Bindung. Es ist anzunehmen, dass das Eisen auch diese Bindungsstelle besetzt und eine Metall-Carbonyl-Verbindung eingeht. Die genannten chemischen Veränderungen treten bereits während des Aufdampfens auf und werden durch das Tempern der Probe verstärkt (siehe Veränderung der relativen Anteile, Tabelle 5.6 und 5.7). Die Detailspektren des Eisens wurden nicht eingehender untersucht, da sich eine genaue Zuordnung der einzelnen Spezies aufgrund der geringen Energieauflösung des nicht-monochromatischen XPS-Systems als schwierig erwies. Im Anhang sind die Detailspektren von Eisen vergleichend dargestellt.

## 6. Bildung einer Polymer-Metall-Komplexbindung

Eine mögliche Diffusion von Metallionen in eine Polymerschmelze wurde im vorherigen Kapitel bereits untersucht. Im nächsten Schritt soll eine Komplexbildungsreaktion als Folge der Wechselwirkung von Polymerketten und diffundierten Metallionen betrachtet werden. Dabei kann es sich um eine weitere Ursache der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen handeln. In Abbildung 6.1 ist die chemische Struktur von Polycarbonat dargestellt.

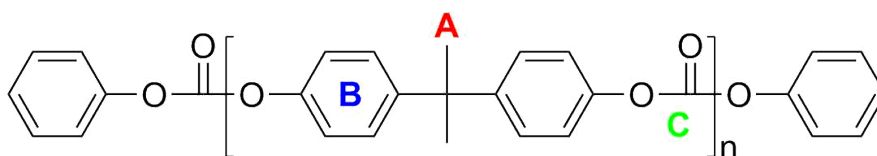


Abbildung 6.1.: Strukturformel von Polycarbonat, Kennzeichnung einzelner funktioneller Gruppen im Molekül wie folgt A: Alkylgruppe, B: aromatischen Ringe, C: Carboxylat-Gruppe, äquivalent zur Bezeichnung in Tabelle 6.1.

Als mögliche Reaktionspartner für eine Komplexbildungsreaktion können die aromatischen Ringe des Polycarbonats dienen. Es besteht die Möglichkeit der Bildung eines  $\pi$ -Sandwich-Komplexes. Dabei wechselwirken die freien  $\pi$ -Elektronenpaare der aromatischen Ringe mit den vorhandenen Eisenionen.<sup>15</sup> Kealy et. al. beschrieb bereits 1951 in der Fachzeitschrift Nature, dass mit Hilfe eines Grignard-Reagenz (RMgBr) und Eisen(II)-Chlorid ein orangefarbener Feststoff synthetisiert wurde.<sup>67</sup> Dabei handelte es sich um einen Fünfring-Eisen-Komplex. Wehner et. al. setzte diese Arbeit fort und konnte 1970 verschiedene Fünfring-Siebenring-Aromaten-Metall- $\pi$ -Komplexe von Molybdän und Wolfram im Labor herstellen.<sup>68</sup> Dabei wurde bereits eine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der aromatischen Ringe mit den Metallionen beschrieben. Theoretische Berechnungen hatten zuvor bereits eine stabile Metall-Ring-Bindung postuliert.<sup>69</sup> Durch die Reaktion von Cyclopentadien mit reduziertem Eisenpulver bei 300°C unter Stickstoffatmosphäre war es Miller et. al. gelungen einen Fünfring-Eisen-Komplex zu synthetisieren.<sup>70</sup> Weiterführende Untersuchungen befassten sich mit der Symmetrie von Aromaten-Metall-Komplexen.<sup>71</sup> Eine weitere Möglichkeit stellt die Reaktion zwischen den Metallionen und der Carbonylgruppe des Polymers dar.<sup>31</sup> Eine Carbonylgruppe stellt dabei

eine besonders reaktive Gruppe dar. Bei einer Reaktion zwischen dem Metallion und der Carbonylgruppe würde sich ein Eisen-Carbonyl-Komplex bilden. Dieser Komplex ist gekennzeichnet durch eine koordinative Bindung, in der die Liganden (Carbonylgruppe) über das Zentralatom (Metallionen) koordiniert sind. Dabei können mehrere Liganden an das Metallion koordinieren.<sup>14, 18, 72</sup> Es könnte als Folge dessen zu einer Reaktion zwischen den Eisenionen und mehreren Carbonyl-Gruppen der Polycarbonat-Kette kommen. In diesem Kapitel soll eine Aussage über die Art der Komplexbindung getroffen werden. Zu diesem Zweck wurden Eisen(III)-chlorid und Polycarbonat für 6 Stunden bei 45°C zur Reaktion gebracht. Nach der Entfernung des überschüssigen Lösungsmittels wurde ein weißer Feststoff erhalten. Zur Analyse des synthetisierten Produktes wurde die FTIR-Spektroskopie genutzt. Zum Vergleich der Ergebnisse zeigt die nachfolgende Abbildung 6.2 das FTIR-Spektrum des unveränderten Polycarbonat-Granulates.

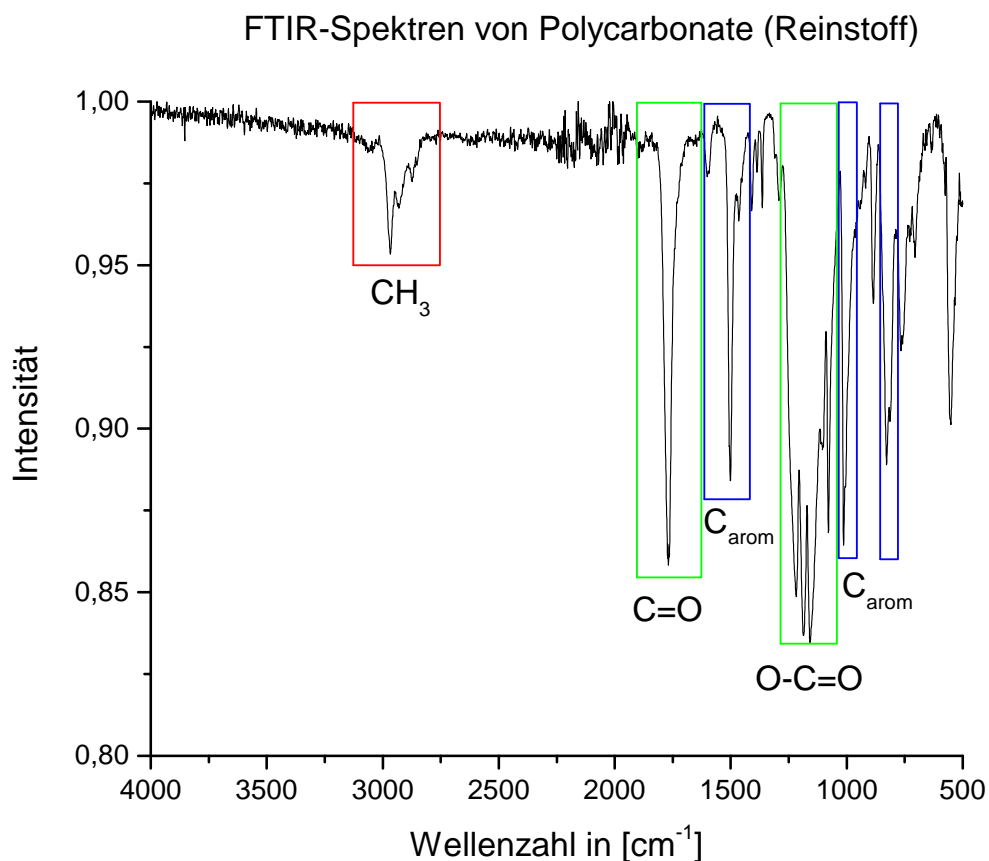


Abbildung 6.2.: FTIR-Spektrum des Reinstoffs Polycarbonat, Zuordnung einzelner Band.

Die Banden in Abbildung 6.2 sind einzelnen funktionellen Gruppen im Molekül zugeordnet. Die farbliche Kennzeichnung der Banden stimmt mit der verwendeten Kennzeich-

nung für die Strukturformel in Abbildung 6.1 überein. Eine detaillierte Zuordnung der einzelnen Banden erfolgt in der nachfolgenden Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1.: Zuordnung der wichtigsten Schwingungsbanden des Polycarbonats, Intensitätsbezeichnungen siehe Abkürzungsverzeichnis.

Bereich im Molekül	Schwingung	Wellenzahl in $cm^{-1}$	Intensität
A	asymmetrische C–H Streckschwingung	2967	w-m
A	symmetrische C–H Streckschwingung	2877	w
C	C=O Streckschwingung	1765	s
B	C–H aromatischer Ring	1601	w
B	C–H aromatischer Ring	1501	m-s
C	O–C–O	1218	s
C	asymmetrische C–O–C Streckschwingung	1186	s
C	symmetrische C–O–C Streckschwingung	1158	s
B	1,4-disubstituierter Ring	1013	m-s
B	1,4-disubstituierter Ring	827	m

Die in der Tabelle 6.1 beschriebenen Banden sind ebenfalls den 3 gekennzeichneten Bereichen in Abbildung 6.1 zugeordnet. Eine genaue Auswertung des Spektrums zeigt, dass alle für Polycarbonat charakteristischen Schwingungsbande vorhanden sind. Neben den charakteristischen Schwingungen der aromatischen Kohlenstoffatome ist die Carbonylbande bei  $1765\text{ cm}^{-1}$  deutlich sichtbar. Zusätzlich sind bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  Schwingungsbanden der aliphatischen Anteile des Polycarbonats einzuordnen. Von besonderem Interesse für die weitere Betrachtung sind die Schwingungsbanden des aromatischen Ringes bei  $1501\text{ cm}^{-1}$  und  $1013\text{ cm}^{-1}$  (mögliche Bildung eines  $\pi$ -Sandwich-Komplexes) und die Carbonylbande (mögliche Bildung eines Eisen-Carbonyl-Komplexes). Die nachfolgende Abbildung 6.3 stellt die beiden FTIR-Spektren des Reinstoffes und des Syntheseproduktes gegenüber.

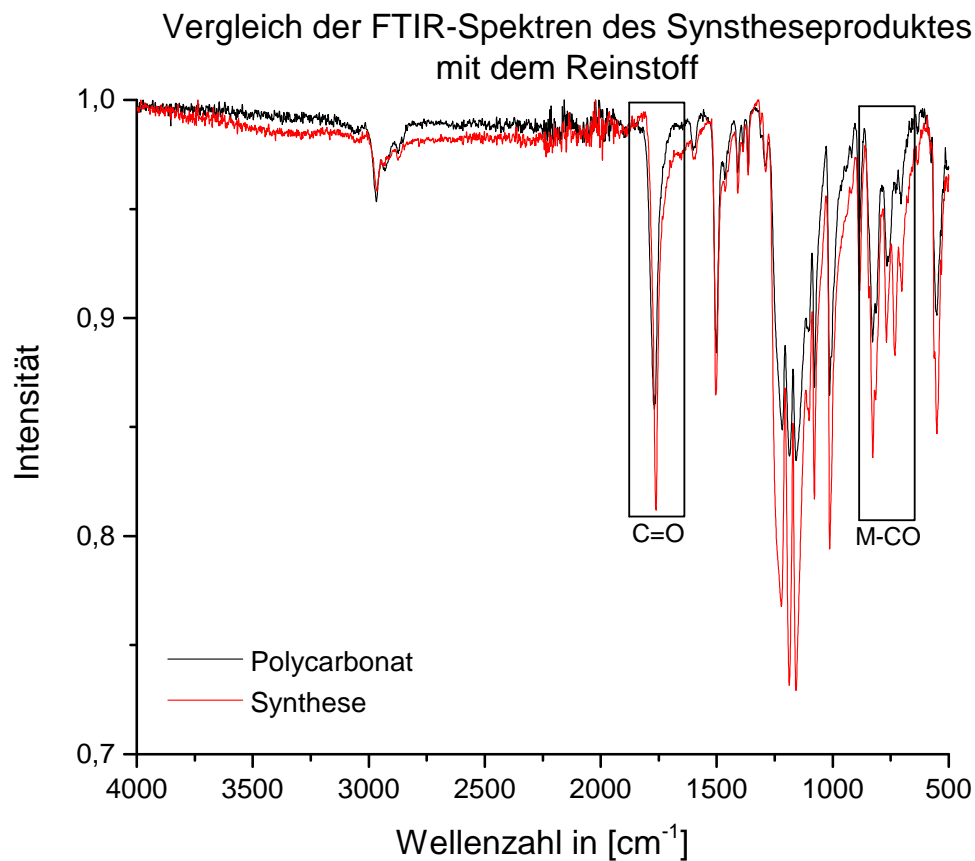


Abbildung 6.3.: Vergleich der FTIR-Spektren des Reinstoffes und des Syntheseproduktes.

Die beiden Spektren weisen nur geringe Unterschiede in der Lage oder Intensität der Banden auf. Beide zeigen die für Polycarbonat charakteristischen Banden (Carbonylbande, aromatische Ringschwingungen und aliphatische Schwingungen). Abbildung 6.4 zeigt den Bereich um 730  $\text{cm}^{-1}$  detailliert.

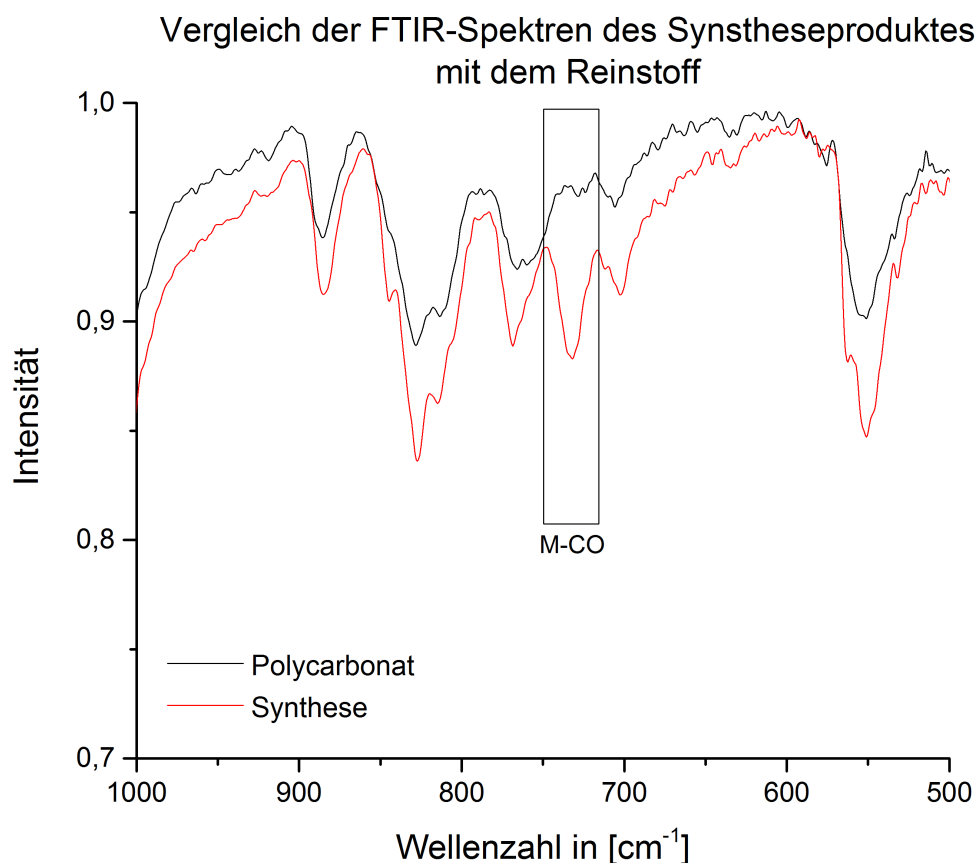


Abbildung 6.4.: Vergleich der FTIR-Spektren des Reinstoffes und des Syntheseproduktes in einem Bereich von 500-1000  $cm^{-1}$ .

Zusätzlich zu den genannten Banden ist in dem Spektrum der synthetisierten Proben eine markante Bande bei 731  $cm^{-1}$  zu erkennen. Diese Bande kann der Schwingung einer Metall–CO-Gruppe zugeordnet werden.<sup>19</sup> Für eine genaueren Auswertung sind die Positionen der einzelnen Banden in der nachfolgenden Tabelle 6.2 zusammengefasst.

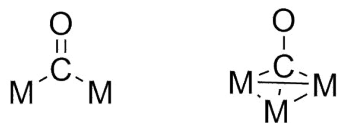
Tabelle 6.2.: Vergleich und Zuordnung der wichtigsten Schwingungsbanden des Syntheseproduktes und des Polycarbonats.

Schwingung	Polycarbonat (Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ )	Syntheseprodukt (Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ )
asymmetrische C–H Streckschwingung	2967	2967
C=O	1773	1761
C–H aromatischer Ring	1601	1601
C–H aromatischer Ring	1501	1504
O–C–O	1218	1220
asymmetrische C–O–C Streckschwingung	1187	1187
symmetrische C–O–C Streckschwingung	1158	1158
1,4-disubstituierter Ring	1013	1013
1,4-disubstituierter Ring	827	827
Metall–CO	/	731

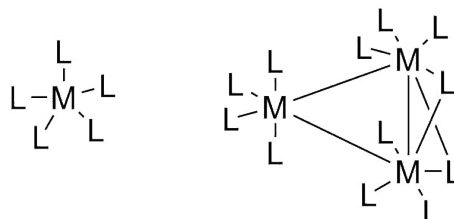
Ein Vergleich der Lage der Banden aus Tabelle 6.2 zeigt keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der sowohl aliphatischen als auch aromatischen C–H Schwingungen. So sind geringe Abweichungen von unter  $10 \text{ cm}^{-1}$  durchaus auf die Probenpräparation oder Messbedingungen zurückzuführen. Die Bildung eines Sandwich-Komplexes ist daher unwahrscheinlich. Im Gegensatz dazu weist die Carbonyl-Bande eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen auf (von  $1773 \text{ cm}^{-1}$  zu  $1761 \text{ cm}^{-1}$ ). Außerdem ist eine markante Bande bei  $731 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese Bande kann auf das Vorhandensein einer M–CO-Gruppe hindeuten, welche durch die Wechselwirkung von Metall und Polymer entstanden ist.<sup>19</sup> Die zu beobachtende Verschiebung kann durch verbrückende Metallcarbonyl-Komplexe (Bindung von einer Carbonyl-Gruppe zu mehreren Metallionen)<sup>16</sup> oder durch eine hohe Anzahl von Liganden am Zentralatom hervorgerufen werden.<sup>20</sup> Abbildung 6.5 zeigt anschaulich mögliche Beispiele für die Verknüpfung von Metallzentren und Carbonyl-Liganden.



verbrückende Metallcarbonyle



Metallzentrum mit mehreren Liganden



Metallzentrum (M) und Ligand (L, C=O)

Abbildung 6.5.: Anschauliche Darstellung von verbrückenden Metallcarbonyl-Komplexen sowie Komplexen mit mehreren Liganden (adaptiert, nach.<sup>16</sup>

Bei verbrückenden Metallcarbonyl-Komplexen kann es je nach Anzahl der gebundenen Metallionen zu einer stärkeren Verschiebung der Carbonyl-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen kommen.<sup>16</sup> Ein ähnliches Verhalten gilt für Komplexe bestehend aus dem Metallzentrum und vielen gebundenen Liganden. Die Verschiebung der Carbonyl-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen ist bei einer hohen Ligandenanzahl (mindestens 10 Liganden) zu beobachten.<sup>20</sup> Eine Folge dieser Wechselwirkung ist eine hohe Verknüpfungsrate der Polymer-Metall-Ketten, was wiederum ein anderes Lösungs- und Schmelzverhalten hervorrufen kann. Die Verschiebung der Carbonylbande sowie die Ausprägung der Bande zwischen  $750\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  sind Indizien für die Bildung eines Eisen-Carbonyl-Komplexes.<sup>31</sup> Im vorhergehenden Kapitel konnten bereits Hinweise für eine chemische Veränderung des Polycarbonats identifiziert werden. Dazu gehören die veränderte Löslichkeit sowie eine charakteristische Blaufärbung. Es scheint möglich, dass eine Komplexbildung zwischen Polymerketten und diffundierten Eisenionen ebenfalls bei Prozessoberflächen auftritt.



## 7. Untersuchung der Degradation in Kunststoffverarbeitungsmaschinen

Um ein Verständnis für den Mechanismus der Stippenbildung zu entwickeln ist es wichtig, sich mit der Degradation im Extrusionsprozess zu beschäftigen. Die Degradation von Kunststoffschmelze ist ein Begleitprozess der Extrusion. Sie soll im Rahmen dieser Arbeit stichprobenartig untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Proben im Labor mit Hilfe eines Miniextruders extrudiert. Dabei wurde sowohl die Verweilzeit und die Temperatur als auch die Drehzahl des Motors variiert. Anschließend wurden die Proben mittels GPC- und FTIR-Messungen untersucht. Im ersten Teil des Experimentes wurde die Temperaturabhängigkeit durch eine schrittweise Erhöhung um jeweils  $10^{\circ}\text{C}$  untersucht. Während des Versuches betrug die Verweilzeit jeweils 10 Minuten pro Temperatureinstellung, um ein vollständiges Aufschmelzen des Kunststoffgranulates zu ermöglichen. Gleichzeitig sollte durch die niedrige Verweilzeit der Einfluss auf mögliche Degradationseffekte minimiert werden. Die Drehzahl des Motors betrug konstant  $50 \text{ min}^{-1}$ , um eine Degradation auf Grund der Scherung zu unterdrücken. Die nachfolgende Abbildung 7.1 zeigt den Verlauf der Molmasse bei steigender Temperatur.

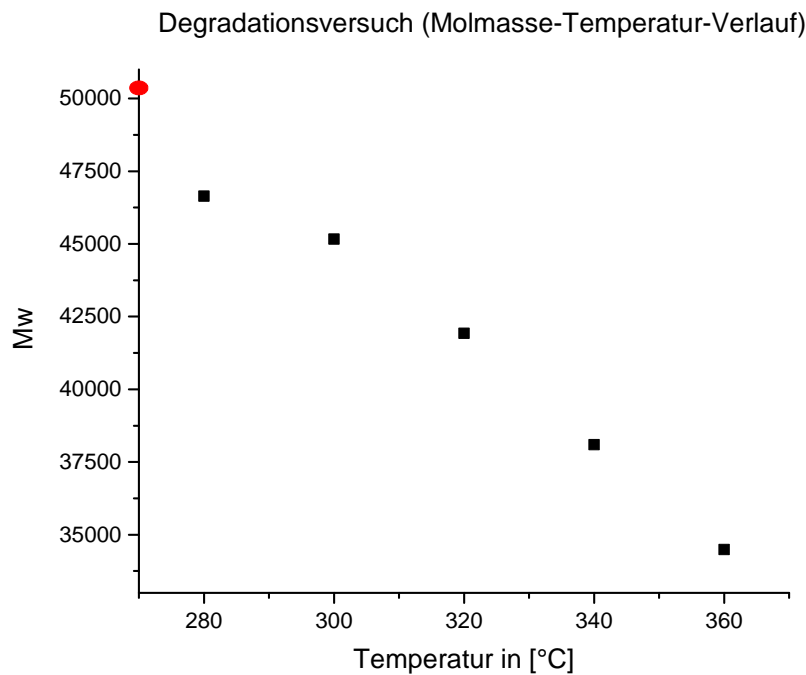


Abbildung 7.1.: Degradationsexperiment am Mini-Extruder, Verlauf der Molmasse mit steigender Temperatur.

Das verwendete Polycarbonat weist nach der Herstellung, ohne weitere Verarbeitungsschritte, eine Molmasse von 50850 Einheiten auf (rot eingezeichneter Punkt im Diagramm, Ausgangswert). Die Abbildung 7.1 zeigt deutlich die Abnahme der Molmasse bei steigender Temperatur. Menges et. al. beschreibt den Eintrag von thermischer Energie als eine der Hauptursachen für die Degradation von Kunststoffen.<sup>5</sup>

Des Weiteren wurde auch der Einfluss der Verweilzeit auf den Verlauf der Molmasse untersucht. Während des Versuches wurde die Temperatur konstant bei 280°C gehalten, was einer gängigen Verarbeitungstemperatur des Polycarbonats entspricht.<sup>9</sup> Die Drehzahl des Motors betrug konstante  $50 \text{ min}^{-1}$ , was der niedrigst möglichen Einstellung entspricht, um den Einfluss der Scherung zu minimieren.

Die Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit zeigt eine Abnahme der Molmasse bei steigender Verweilzeit. Wobei der Kettenabbau nicht in dem selben Maße erfolgt, wie bei steigender Temperatur. Die im Anhang befindliche Tabelle enthält die Molmassen bei steigender Verweilzeit.

Zusätzlich wurde auch der Einfluss der Drehzahl des Motors, und die damit verbundene Scherung, auf die Degradation von Polycarbonat untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine Abnahme der Molmasse bei steigender Drehzahl des Motors erfolgte. Der Einfluss des mechanischen Kettenabbaus wäre demnach am stärksten bei höheren Schergeschwindigkeiten. Allgemein gilt dass sich der Einfluss der Scherung insbesondere bei niedrigen Temperaturen, wenn der thermische Abbau unterdrückt wird, zeigt. Die Ergebnisse wur-

den bei einer Verarbeitungstemperatur von 280°C erzielt. Es ist nicht auszuschließen, dass ein thermischer Abbau bereits eingesetzt hat und die Degradation vorantreibt. Die Abnahme der Molmasse ist damit nicht ausschließlich auf den Einfluss der Scherung zurückzuführen. Die Verweilzeit beträgt 10 Minuten, um ein vollständiges Aufschmelzen des Kunststoffgranulates zu gewährleisten, aber einen darüber hinausgehenden Einfluss auf die Degradation zu minimieren. Die im Anhang befindliche Tabelle enthält die Molmassen bei steigender Drehzahl des Motors.

Die Ergebnisse zeigen, dass die 3 untersuchten Parameter (Temperatur, Verweilzeit, Drehzahl des Motors) einen Einfluss auf die Degradation haben. Die Temperatur und die Drehzahl des Motors haben dabei von den 3 untersuchten Parametern den größten Einfluss auf die Degradation. Durch eine Erhöhung der Parameter kann bereits eine deutliche Reduzierung der Molmasse erreicht werden. Häufig kommt es bei der Verarbeitung von Kunststoffgranulat in Extrudern zu einem Zusammenspiel aller 3 Faktoren. Mittels FTIR sollen die chemischen Veränderungen des Polymers durch mögliche Abbaureaktionen untersucht werden. Abbildung 7.2 zeigt die FTIR-Spektren der untersuchten Proben bei unterschiedlicher Verarbeitungstemperatur. Dabei wurden einzelne Temperaturen aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgewählt. Die Übersichtsspektren aller Proben im Temperaturbereich von 280°C-360°C befinden sich im Anhang.

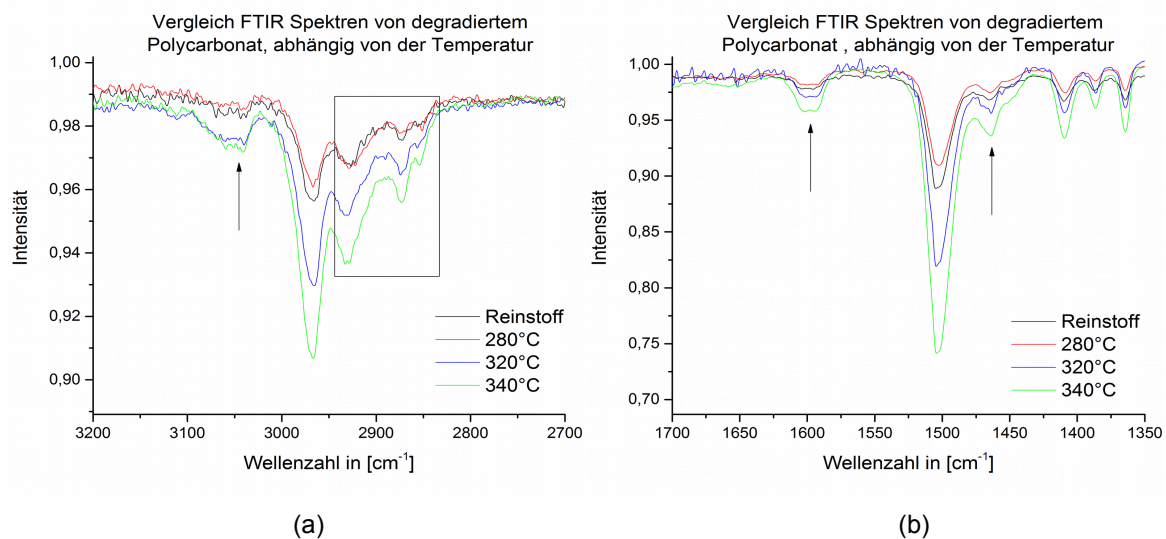


Abbildung 7.2.: (a) Detailbereich 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$  und (b) Detailbereich von 1700-1350  $\text{cm}^{-1}$  der FTIR-Spektren der untersuchten degradierten Polycarbonatproben bei Variation der Temperatur.

Abbildung 7.2(a) zeigt einen Ausschnitt des Übersichtsspektrums von 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$ . Bei steigender Temperatur ist die Entstehung einer neuen Bande bei einer Wellenzahl von 3040  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Außerdem ist eine deutlichere Strukturierung des Bereiches

zwischen  $2850\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Diese Banden können auf die beginnende Bildung von Alkohol-Gruppen hindeuten. Abbildung 7.2(b) zeigt einen weiteren Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum im Bereich von  $1700\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ . Hierbei entstehen bei höheren Temperaturen bei  $1597\text{ cm}^{-1}$  und  $1464\text{ cm}^{-1}$  zwei neue Banden im Spektrum. Beide können der Ringschwingung von aromatischen Alkoholen zugeordnet werden.<sup>10, 19</sup> In den gezeigten FTIR-Spektren konnten nur geringe Veränderungen beziehungsweise ein geringes Bandenwachstum aufgezeigt werden, da der Haupt-Degradationsbereich bei  $480^\circ\text{C}\text{--}550^\circ\text{C}$  liegt und damit weit oberhalb der gewählten Temperaturen.<sup>10</sup> Trotzdem zeigt die Auswertung der Spektren, dass bei steigender Temperatur Abbaureaktionen einsetzen. Des Weiteren wurden die bei unterschiedlichen Verweilzeiten extrudierten Proben ebenfalls mittels FTIR untersucht. Abbildung 7.3 zeigt ebenfalls zwei Detailbereiche der Übersichtsspektren. Dabei wurden zur Übersichtlichkeit Verweilzeiten mit dreißig-minütigem Abstand ausgewählt. Ein vollständiges Übersichtsspektrum mit allen Verweilzeiten befindet sich im Anhang.

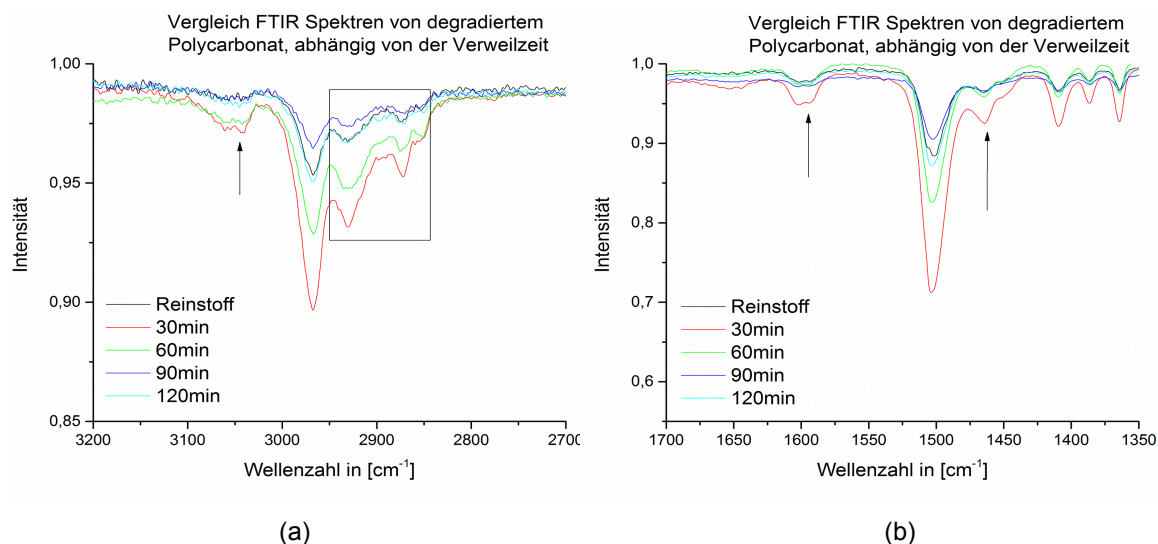


Abbildung 7.3.: (a) Detailbereich  $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  und (b) Detailbereich von  $1700\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  der FTIR-Spektren der untersuchten degradierten Polycarbonatproben bei Variation der Verweilzeit.

Die Spektren 7.3(a) und 7.3(b) weisen ähnliche Veränderungen auf wie die Spektren aus Abbildung 7.2. Im Spektrum 7.3(a) ist ebenfalls ein Bandenwachstum bei  $3040\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Außerdem sind zwei Banden um  $2931\text{ cm}^{-1}$  und  $2871\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Diese deuten ebenfalls, wie die Banden in Abbildung 7.2(a) auf einen beginnenden Kettenabbau hin. Im Bereich von  $1700\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 7.3(b)) sind zwei Banden bei  $1597\text{ cm}^{-1}$  und  $1464\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die Ringschwingungen von aromatischen Alkoholen, welche sich durch die Degradation bilden.<sup>8</sup> Die erfolgte

Degradation und die damit verbundene Änderung der chemischen Struktur der Ketten beruht auf dem Zusammenhang von Temperatur und Verweilzeit. Durch eine höhere Verweilzeit sind die Polymerketten länger hohen Temperaturen ausgesetzt. In diesem Fall sorgt die lange Verweilzeit für ein einsetzen bzw. fortschreiten der Degradation. Des Weiteren wurde der Einfluss der Drehzahl auf den Kettenabbau untersucht. Abbildung 7.4 zeigt Teilbereiche der FTIR-Spektren. Dabei wurden zur Übersichtlichkeit die Spektren zweier unterschiedlicher Drehzahlen ausgewählt. Ein vollständiges Übersichtsspektrum mit allen vier Drehzahlen befindet sich im Anhang.

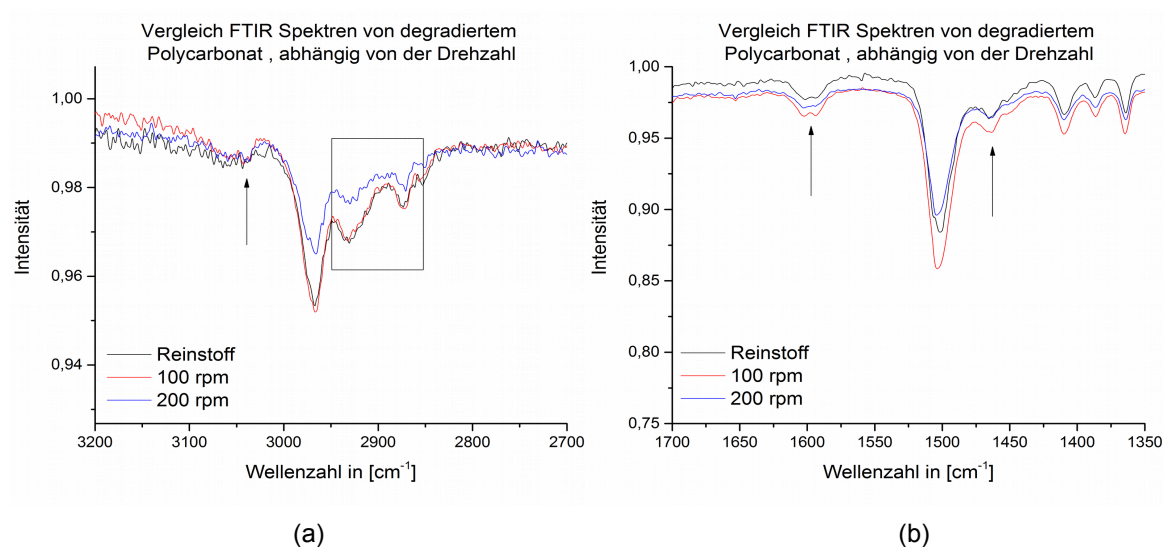


Abbildung 7.4.: (a) Detailbereich  $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  und (b) Detailbereich von  $1700\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  der FTIR-Spektren der untersuchten degradierten Polycarbonatproben bei Variation der Drehzahl.

Abbildung 7.4(a) zeigt den Bereich von  $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ . Es ist keine Bande über  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Im Bereich von  $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  kommt es nur zu einer geringen Zunahme der Intensität der Schwingungsbanden. Dies kann auf eine Veränderung der C-H-Schwingungen hindeuten. Die Abbildung 7.4(b) zeigt den Bereich von  $1700\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ . auch in diesem Bereich sind nur geringe Veränderungen sichtbar. Die Drehzahl des Motors und die damit verbundene Scherung haben keinen großen Einfluss auf die Änderung der chemischen Struktur der Polymerketten. Wahrscheinlicher ist, dass durch die mechanische Belastung die Depolymerisation begünstigt wird. Dadurch kommt es bei steigender Drehzahl zwar zu einer Abnahme der Molmasse, aber nicht zu einer strukturellen Veränderung der einzelnen Monomer-Einheiten.

Zusammenfassend gilt, dass die Temperatur den größten Einfluss auf die Degradation von Polycarbonat hat. Es kommt sowohl zur Reduzierung der Molmasse als auch zu einer chemischen Veränderung der Struktur (Alkoholbildung, Kettenabbaureaktion) bei

steigender Temperatur.<sup>9,11</sup> Um eine weiterführende Betrachtung der Degradation vorzunehmen, würde es sich anbieten Proben bei höheren Temperaturen im Bereich von 480-550°C zu extrudieren. Hohe Verweilzeiten und Scherkräfte unterstützen dabei die durch hohe Temperaturen ausgelöste thermische Degradation. Sicherlich stellen die hier gezeigten Ergebnisse nur einen kleinen Ausschnitt der Degradation in Extrudern dar. Andererseits belegen sie deutlich, dass eine Degradation von Polycarbonat stattfindet. Dies spielt vermutlich bei der Betrachtung der Stippenbildung eine entscheidende Rolle. Sobald Kunststoffschmelze auf Grund von Metaldiffusion und Wechselwirkung entlang der Extruderoberfläche anhaftet, ist sie hohen Verweilzeiten und Temperaturen unterworfen. Dadurch kann es zu einer rasch voranschreitenden Degradation des anhaftenden Belages kommen. Dies kann die beobachtete Braun- bis Schwarzfärbung der Stippen erklären.<sup>13,73</sup>



## 8. Mechanismus der Belagbildung

Die in den vorhergehenden Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse sollen zu einem besseren Verständnis der Belag- und Stippenbildung beitragen. Nachfolgend ist in Abbildung 8.1 der vorgeschlagene Mechanismus der Belagbildung dargestellt.

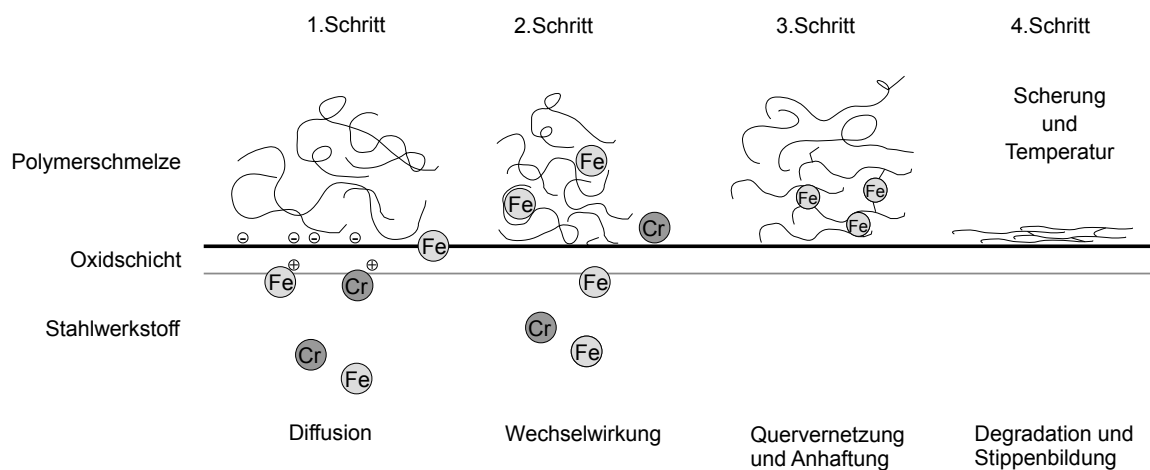


Abbildung 8.1.: Wahrscheinlicher Mechanismus der Belag- bzw. Stippenbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und Werkzeugen.

Ausgangspunkt ist der Kontakt zwischen der Polymerschmelze und der Stahloberfläche. Im ersten Schritt diffundieren die Metall-Ionen durch die Oxidschicht in die Polymerschmelze. Eine Metall-Diffusion entlang der Grenzschicht Polymer/Metall konnte von verschiedenen Arbeitsgruppen nachgewiesen werden.<sup>27, 28, 40, 74</sup> Die Diffusion von Metallionen durch eine passivierende Oxidschicht ist aus dem Bereich der Stahlkorrosion bekannt.<sup>75</sup> Bei der Stahlkorrosion befindet sich auf Grund der Umgebungsbedingungen eine dünne Wasserschicht auf der Metalloberfläche. In dieser dünnen Wasserschicht sind Ionen wie zum Beispiel Sulfat-Ionen ( $SO_4^{2-}$ ) oder Chlorid-Ionen ( $Cl^-$ ) aus der Atmosphäre gelöst. Durch die Anwesenheit der gelösten Ionen kommt es zur Ausbildung eines Bildladungsfeldes senkrecht zur Oxidschicht. Als Folge dessen diffundieren geladene Metallionen durch die passivierende Oxidschicht in Richtung des Bildladungsfeldes an die

Oberfläche.<sup>76,77</sup> Der gleiche Diffusionsvorgang kann auch für die Grenzfläche Metall-Polymer angenommen werden. Für die Diffusion der Metallionen müssen gegebenenfalls Bildladungen an der Metalloberfläche vorhanden sein.<sup>78</sup> Die Bildladungen können durch Additiv-Moleküle, welche partielle Ladungen aufweisen, hervorgerufen werden. Additiv-Moleküle werden dem Kunststoff zur Verbesserung seiner Eigenschaften und zu Verarbeitungszwecken hinzugefügt.<sup>6</sup> Oder sie können durch die partiellen Ladungsverteilungen innerhalb einer funktionellen Gruppe im Polymer entstehen. Vor allem die Carbonylgruppe weist auf Grund ihres dipolaren Charakters die Möglichkeit auf, als Bildladung zu fungieren.<sup>79</sup> Neben der Eisen-Diffusion wird auch eine Diffusion von Chromionen in die Polymerschmelze vermutet.<sup>29,62</sup>

Im zweiten Schritt kann es, nachdem die Eisenionen durch die Oxidschicht diffundiert sind, zu einer Wechselwirkung mit der Polymerschmelze kommen. Die Wechselwirkung kann zu einer Spaltung der Polymerketten führen, wodurch neue Bindungen zwischen Polymer und Eisenionen entstehen können. Die Bildung einer Eisen-Carbonyl-Komplexbindung sowie eines Sandwich-Komplexes mit den freien Elektronenpaaren der aromatischen Ringe ist möglich.<sup>80</sup> Eine dünne Schicht aus Polymer-Eisen-Verbindungen entlang der Stahloberfläche bildet sich aus (Belagbildung). Die gebildeten Polymer-Eisen-Verbindungen können auf Grund ihrer katalytischen Wirkung die thermische Degradation des Polymers fördern.<sup>11, 12, 40, 41, 42</sup> Zusätzlich wird die Quervernetzung der Polymerketten beeinflusst.

Die diffundierten Chromionen scheinen eine andere Form der Wechselwirkung beziehungsweise keine Wechselwirkung mit der umgebenden Polymerschicht einzugehen.<sup>29,30</sup> Im dritten Schritt ist das Wachstum des Belages dargestellt. Die auf Grund der Wechselwirkung zwischen Eisenionen und Polymer gebildete dünne Schicht stellt dabei den Ausgangspunkt für eine mechanische Anhaftung und Verankerung weiterer Ketten aus der Polymerschmelze dar. Im fortschreitenden Prozess kommt es zu einem Wachstum des Belages.

Während des vierten Schrittes kommt es auf Grund der hohen Temperaturen und Scherkräfte zu einer thermischen Degradation der anhaftenden Polymerketten.<sup>5,10</sup> Dabei wird durch die irreversible Spaltung der Polymerketten die Molmasse des Polymers verringert. Folglich werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften des extrudierten Kunststoffes verändert. Eine farbliche Veränderung des Kunststoffes während der thermischen Degradation kann beobachtet werden.<sup>13</sup>

Sobald das degradierte, anhaftende Material eine kritische Schichtdicke erreicht hat, kann es zu einem Ablösen des Belages kommen. In diesem Fall kann von einer Stippenbildung gesprochen werden.

## 9. Anwendung in der Technik

Dass Problem der Belag- und Stippenbildung führt, wie bereits beschrieben, zu hohen Ausschuss-Raten in der Herstellung von Bauteilen für optische Anwendungen. Vor diesem Hintergrund wurden in den vergangenen Jahren unterschiedlichen Lösungsansätze untersucht. Eine häufig gewählte Variante stellen Beschichtungen von Schnecke und Schneckengehäuse dar.<sup>81,82,83,84</sup> Dabei unterscheiden sich die untersuchten Beschichtungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Morphologie.<sup>85,86</sup> Besonders häufig werden für industrielle Anlagen Hartchrombeschichtungen eingesetzt.<sup>87,88</sup> Diese weisen einen guten Verschleiß- und Korrosionsschutz auf. Sie werden mit Hilfe des Galvanisierungsprozesses (elektrochemische Abscheidung) hergestellt. Bei der Herstellung von Hartchromschichten kommt es häufig zu einer starken Rissbildung innerhalb der abgeschiedenen Schichten.<sup>89</sup> Neben Hartchrombeschichtungen werden immer häufiger auch Titan- oder Chromnitrid-Beschichtungen eingesetzt. Titannitrid und Chromnitrid-Beschichtungen werden mit Hilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellt. Zu Beginn der 60er Jahre wurde die Technik der PVD-Beschichtung entwickelt. Seit dem haben viele Weiterentwicklungen den Prozess vereinfacht, so dass auch großindustrielle Bauteile beschichtet werden können, und die Kosten für Beschichtungen gesunken sind.<sup>90</sup> TiN-Beschichtungen weisen eine hohe Härte und eine gute chemischen Beständigkeit auf. CrN-Beschichtungen haben eine niedrigere Oberflächenenergie und damit verringerten Adhäsionswiderstand verglichen mit TiN-Beschichtungen. Außerdem werden CrN-Beschichtungen in Bereichen eingesetzt, in dem korrosive Medien verwendet werden.<sup>86</sup> Eine Modifizierung der klassischen Titan- bzw. CrN-Beschichtungen (Beispielsweise Ti(C,N), (Ti,Al)N, (Cr,Al)N) ist ebenfalls Gegenstand der Forschung.<sup>91,92</sup> Die nachfolgende Abbildung 9.1 zeigt drei REM-Aufnahmen. Dabei handelt es sich um die Oberfläche einer Hartchrombeschichtung sowie einer Titan- und Chromnitrid-Beschichtung.

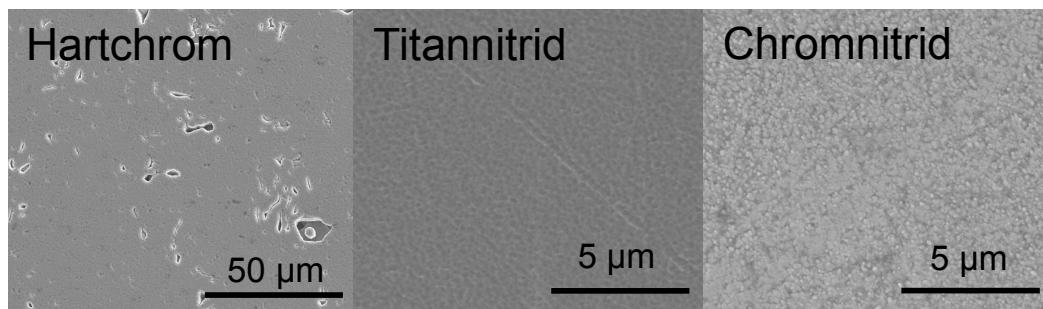


Abbildung 9.1.: Vergleichende Darstellung einer Hartchrom-, Titannitrid- und Chromnitrid-Beschichtung (Aufnahme: R. Gustus, IEPT).

Die in Abbildung 9.1 dargestellten Beschichtungen unterscheiden sich optisch deutlich in Bezug auf ihre Topografie. Diese Unterschiede können sowohl auf der Zusammensetzung, dem gewählten Abscheidenvorgang als auch auf den unterschiedlichen Prozessparametern während des Abscheidens beruhen. Es kann auch zu deutlichen Unterschieden innerhalb einer Beschichtungsart kommen. Als Beispiel können Titan- und Chromnitrid-Beschichtungen genannt werden. Durch die Variation der Prozessparameter können sowohl glatte Schichten als auch stark strukturierte Schichten abgeschieden werden.<sup>93,94</sup> Auf Grundlage der vorhergehenden Untersuchung der Wechselwirkung von Polymer-schmelze und Stahloberfläche ist es wichtig eine Beschichtung zu wählen, die als Sperrschicht gegenüber der Diffusion von Eisenionen dient. Aus diesem Grund wurden, in einem durch die AiF geförderten Projekt sowie im Rahmen dieser Arbeit, Stahlproben mit Hartchrom-, Titan- und Chromnitrid-Beschichtungen hergestellt und mit Schmelze in Kontakt gebracht.<sup>2</sup> Dabei wurden auch Multilagen-Systeme mit Monolagen-Systemen verglichen. Außerdem wurden folgende Parameter berücksichtigt: die Topografie der Oberfläche, die Schichtdicke und die Verwendung von Haftvermittlerschichten. Die Auswertung der Ergebnisse ergab, dass die Diffusion von Eisenionen in die Schmelze bereits bei einer Schichtdicke von  $1\text{ }\mu\text{m}$  erfolgreich unterdrückt wird. Dabei zeigten sich keine Unterschiede hinsichtlich des gewählten Beschichtungssystems. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass es trotz der unterdrückten Diffusion zu einer Anhaftung von Schmelze auf der Probenoberfläche kommt. In der nachfolgenden Abbildung 9.2 sind beispielhaft zwei Oberflächen einer Chromnitrid-Beschichtung dargestellt, welche mit einer Kunststoffschmelze in Kontakt gebracht wurden.

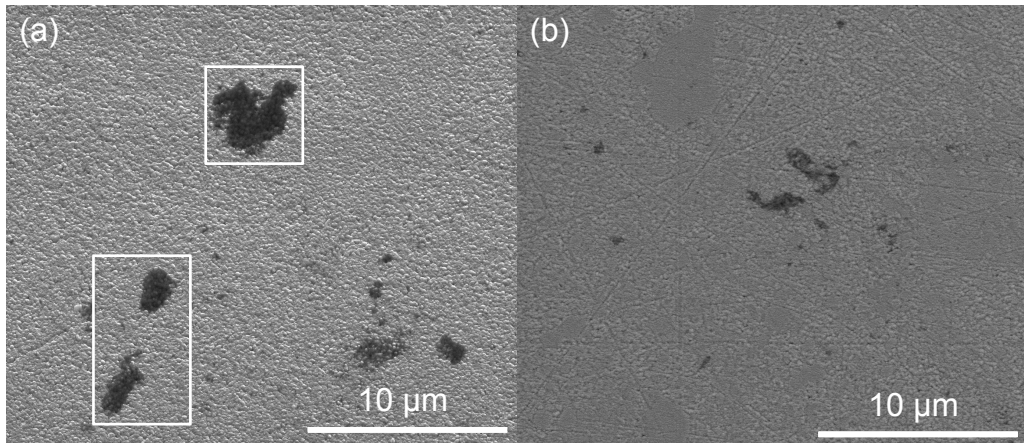


Abbildung 9.2.: Chromnitridbeschichtungen nach dem Kontakt zur Kunststoffschmelze  
[a] strukturierte Oberfläche mit deutlichen Belägen, [b] glattere Oberfläche mit geringeren Belägen (Aufnahme: R. Gustus, IEPT).

Die beiden Beschichtungen aus der Abbildung 9.2 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Topografien. Abbildung 9.2(a) zeigt eine deutlich strukturierte Oberfläche im Gegensatz zu Abbildung 9.2(b), welche eine glattere Oberfläche zeigt. Die Oberfläche der Abbildung 9.2(a) weist zudem deutlich größere Beläge (weiße Markierungen in Abbildung 9.2(a)) auf, als die Oberfläche der Abbildung 9.2(b). In diesem Fall kann eine mechanische Anhaftung angenommen werden. Somit scheint auch die Oberflächenrauheit einen Einfluss auf die Anhaftung von Kunststoffschmelze zu haben. Es könnte eine Anforderungsliste für die Auswahl eines geeigneten Beschichtungssystems, wie nachfolgend zusehen, formuliert werden.<sup>95</sup>

- Sperrwirkung gegenüber der Diffusion von Eisen
- strukturarme Oberfläche (geringe mechanische Angriffspunkte)
- geringe Anzahl an Defekten innerhalb der Beschichtung
- geringe Oberflächenenergie der gewählten Beschichtung
- hohe Resistenz gegenüber mechanischer und thermischer Beanspruchung
- gute Haftung entlang der Stahloberfläche (Haftvermittlerschicht)

Bei der Auswahl einer geeigneten Beschichtung ist die genannte Anforderungsliste zu berücksichtigen.

Eine Modifikation der Beschichtung hinsichtlich ihrer Beanspruchung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen soll Gegenstand eines weiteren durch die AiF geförderten Forschungsprojektes sein. Im Rahmen dieses Projektes sollen Feldversuche und Laborversuche durchgeführt werden. Das Ziel der Feldversuche ist die Art und das Ausmaß von Schädigungen an Beschichtungen, welche auf realen Schmelze-beanspruchten Maschinenoberflächen abgeschieden werden, zu verifizieren. Zusätzlich soll das Langzeitverhalten von Beschichtungssystemen validiert werden. In Laborversuchen sollen Probekörper gezielt geschädigt und anschließend mit Kunststoff-Schmelze in Kontakt gebracht werden. Am Ende des Forschungsprojektes sollen weitere Erkenntnisse über den Einsatz von Beschichtungssystemen sowie die Vermeidung der Belagbildung stehen.

## 10. Resümee

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen von Metalloberflächen mit Polycarbonat untersucht. Ziel war es dabei den Mechanismus der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsanlagen und Werkzeugen eingehend zu untersuchen.

Im ersten Schritt wurden mittels einer Pressvorrichtung hergestellte Presslinge untersucht. Dabei wurde Polycarbonat mit einer handelsüblichen Stahloberfläche in Kontakt gebracht. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine dünne Schicht aus Polycarbonat auf der Stahloberfläche anhaftet. Dabei handelt es sich nicht um eine Anreicherung von zugefügten Additiven. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der dünne Film unlöslich in einem Standardlösungsmittel für Polycarbonat ist. Aus diesem Grund kann von einer teilweisen chemischen Veränderung des dünnen Filmes ausgegangen werden. Eine mögliche Quervernetzung als Folge der chemischen Veränderung bzw. als Ursache für die Unlöslichkeit ist anzunehmen.

Im nächsten Schritt wurden dünne Schichten aus Polycarbonat auf unterschiedlichen Substraten präpariert und getempert. Eine charakteristische Blaufärbung der getemperten Proben auf dem Eisen- und Stahlsubstrat konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. Eine Diffusion von Eisen und Chrom in die Polymerschicht sowie Wechselwirkung als Folge des Temperns wird vermutet.

Nachfolgend wurde Eisen auf einer Polycarbonat-Schicht abgeschieden und im UHV getempert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es zur Bildung einer C–C–Fe-Bindung in Folge der Wechselwirkung zwischen dem Eisen und den aromatischen Ringen des Polymers kommt. Außerdem konnte der Bindungsbruch der C–O arom-Bindung nachgewiesen werden. Als Folge dessen könnte es ebenfalls zur Bildung einer Carbonyl-Eisen-Verbindung (Komplexbindung) kommen. Außerdem konnte mit Hilfe der getemperten Proben eine Diffusion der Eisenionen von der Oberfläche in die Polymerschicht nachgewiesen werden.

In weiterführenden Experimenten wurde versucht die Reaktionen an der Grenzfläche zwischen der Metalloberfläche und der Polymerschmelze unter Laborbedingungen in nasschemischen Versuchen nachzuvollziehen. Das dabei gebildete Produkt wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Die Auswertung der Messungen hat gezeigt, dass es zu einer Veränderung der Carbonylschwingung sowie zu der Bildung einer Metall-Carbonyl-Bindung kommt.

Abschließend wurden stichprobenartig Degradationsexperimente durchgeführt. Dabei sollte der Einfluss der Verweilzeit, der Temperatur und der Scherung untersucht werden. Für die Untersuchung der Proben konnte ein Mini-Extruder der Firma Haake genutzt werden. Mit Hilfe der Gelpermeationschromatografie konnten Aussagen über die

Kettenlänge der extrudierten Kunststoffproben gemacht werden. Die Auswertung der Ergebnisse hat gezeigt, dass die Kettenlänge durch die drei genannten Faktoren unterschiedlich stark beeinflusst wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Temperatur den größten Einfluss auf die Degradation des Polymers hat. Die Untersuchung des Degradationsverhaltens der Schmelze direkt im Extruder ermöglicht einen abschließenden Einblick in die Belag- und Stippenbildung.

Aus den gewonnenen Ergebnissen zur Diffusion, Wechselwirkung und Degradation konnte im Anschluss ein Mechanismus der Belagbildung postuliert werden. Des Weiteren wurde in einem kurzen Ausblick die Möglichkeit einer Beschichtung zur Belagvermeidung vorgestellt. Dabei wurden unterschiedliche Beschichtungen, welche bereits industriell genutzt werden, kurz vorgestellt. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten Annahmen für die Auswahl eines geeigneten Beschichtungssystems entwickelt werden.





# Literaturverzeichnis

- [1] Sascha Sedelmeier und Lienhard Wegewitz und René Gustus. Ursachen und Mechanismen der Belagbildung und der Adhäsion von Kunststoffschmelzen auf Stahloberflächen: Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 403 ZN, 2015.
- [2] Sascha Sedelmeier und René Gustus und Juan Pablo Vega Triana. Mechanismenbasierte Strategien zur Vermeidung der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungs-  
maschinen und Werkzeugen: Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 18561 N, 2017.
- [3] Bernd Tieke. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. edition, 2012.
- [4] Hans-Georg Elias. *Makromoleküle: Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*. Wiley-VCH, Weinheim, 6. edition, 2009.
- [5] Georg Menges und Edmund Haberstroh und Walter Michaeli und Ernst Schmachtenberg. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Fachbuchverlag, München, 1. edition, 2014.
- [6] Otto Schwarz. *Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere*. Vogel, Würzburg, 7. edition, 2002.
- [7] Christian Hopmann und Walter Michaeli. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Hanser, München, 8. edition, 2017.
- [8] Kerstin Lau. *Plasmagestützte Aufdampfprozesse für die Herstellung haftfester optischer Beschichtungen auf Bisphenol-A-Polycarbonat*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle-Wittenberg, 2006.
- [9] A. Davis und J. H. Golden. Stability of polycarbonate. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 3(1):49–68, 2008.
- [10] B. N. Jang und C. A. Wilkie. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, 86(3):419–430, 2004.
- [11] M. C. Gupta und S. G. Viswanath. Role of metal oxides in the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Journal of Thermal Analysis*, 46(6):1671–1679, 1996.

- [12] A. Factor. Mechanisms of thermal and photodegradations of bisphenol A polycarbonate. In *Polymer Durability*, volume 249 of *Advances in Chemistry*, pages 59–76. American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
- [13] A. Factor. Search for the sources of color in thermally aged, weathered and gamma-ray irradiated bisphenol A polycarbonate. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 232(1):27–43, 1995.
- [14] Birgit Weber. *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*. Springer Spektrum, Berlin, 2014.
- [15] Reinhard Demuth und Friedhelm Kober. *Grundlagen der Komplexchemie*. Salle, Frankfurt am Main, 2. edition, 1992.
- [16] Christoph Janiak und Hans-Jürgen Meyer und Dietrich Gudat und Ralf Alsfasser. *Riedel: Moderne Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter und Co. KG, Berlin and Bosten, 2012.
- [17] Erwin Riedel und Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin, 7. edition, 2007.
- [18] Lutz H. Gade und Jack Lewis. *Koordinationschemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. edition, 2010.
- [19] George Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. Wiley, Chichester, 3. edition, 2010.
- [20] D. T. Moore und J. Oomens und J. R. Eyler und G. Meijer und G. von Helden und D. P. Ridge. Gas-phase IR-spectroscopy of anionic iron carbonyl clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 126(45):14726–14727, 2004.
- [21] Walter Hellerich und Günther Harsch und Siegfried Haenle. *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*. Carl Hanser Fachbuchverlag, München, 10. edition, 2010.
- [22] Richard Suchentrunk. *Kunststoff-Metallisierung*, volume 37 of *Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung*. Leuze, Bad Saulgau, 3. edition, 2007.
- [23] Murrae J. Bowden. *Electronic and Photonic Applications of Polymers*. Advances in Chemistry. American Chemical Society, Washington, DC, 1988.
- [24] M. Grujicic und V. Sellappan und M. A. Omar und N. Seyr und A. Obieglo und M. Erdmann und J. Holzleitner. An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. *Journal of Materials Processing Technology*, 197(1-3):363–373, 2008.
- [25] Gerd Habenicht. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 6. edition, 2009.

- [26] Jörn Großmann. *Einfluß von Plasmabehandlungen auf die Haftfestigkeit vakuumtechnisch hergestellter Polymer-Metall-Verbunde*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2009.
- [27] M. Gundjian und B. Fisa. Adhesion at Cu-polyamide and Al-polyamide laminate interfaces: Influence of metal surface oxidation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 11(6):759–781, 1997.
- [28] M. Kalnins und J. Malers. Kinetics of adhesion interaction of polyolefins with metals under conditions of contact thermooxidation: dissolution and diffusion of iron compounds into the bulk of polymer. *The Journal of Adhesion*, 61(1-4), 1997.
- [29] F. Faupel und R. Willecke und A. Thran. Diffusion of metals in polymers. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 22(1):1–55, 1998.
- [30] C. v. Bechtolsheim und V. Zaporojtchenko und F. Faupel. Interface structure and formation between gold and trimethylcyclohexane-polycarbonate. *Journal of Materials Research*, 14(09):3538–3543, 1999.
- [31] J. M. Burkstrand. Formation of a copper–oxygen–polymer complex on polystyrene. *Applied Physics Letters*, 33(5):387–389, 1978.
- [32] J. M. Burkstrand. Metal-polymer interfaces: adhesion and x-ray photoemission studies. *Journal of Applied Physics*, 52(7):4795, 1981.
- [33] D. Gupta. *Diffusion processes in advanced technological materials*. William Andrew and Springer, Norwich, NY and Heidelberg, 2005.
- [34] W.-J. Lee und Y.-S. Lee und S.-K. Rha und Y.-J. Lee und K.-Y. Lim und Y.-D. Chung und C.-N. Whang. Adhesion and interface chemical reactions of Cu/polyimide and Cu/TiN by XPS. *Applied Surface Science*, 205(1-4):128–136, 2003.
- [35] Dieter Andreas Mann. *Plasmapmodifikation von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung von Metallschichten*, volume 189. Springer, Berlin and Heidelberg, 1994.
- [36] D. H. Kim und W. H. Jo. Studies on polymer-metal interfaces: Competitive adsorption between oxygen- and nitrogen-containing functionality in model copolymers onto metal surfaces. *Macromolecules*, 33(8):3050–3058, 2000.
- [37] M. P. McCurdie und L. A. Belfiore. Spectroscopic analysis of transition-metal coordination complexes based on poly(4-vinylpyridine) and dichlorotricarbonylruthenium(II). *Polymer*, 40(11):2889–2902, 1999.
- [38] K. H. Wu und Y. R. Wang und W. H. Hwu. FTIR and TGA studies of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)-Cu(II) complex. *Polymer Degradation and Stability*, 79(79):195–200, 2003.

- [39] L. C. Chao und E.-P. Chang. Interaction of anhydrous ferric chloride with nylon 6. *Journal of applied polymer science*, 26(2):603–610, 1981.
- [40] M. Wiesing und T. de los Arcos und M. to Baben und H. Rueß und J. M. Schneider und G. Grundmeier. Analysis of the inhibition of thermal degradation of molten polycarbonate at tool steel interfaces by thin TiAlN coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 143:196–206, 2017.
- [41] M. Blaszcó und E. Jakab. Effect of metals, metal oxides, and carboxylates on the thermal decomposition processes of polyvinylchloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49:125–143, 1999.
- [42] J.F. Friedrich und W.E.S. Unger und A. Lippitz und I. Koprinarov und G. Kühn und S. Weidner und L. Vogel. Chemical reactions at polymer surfaces interacting with a gas plasma or with metal atoms - their relevance to adhesion. *Surface and Coatings Technology*, 116-119:772–782, 1999.
- [43] Martin Henzler und Wolfgang Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. edition, 1994.
- [44] J. Michael Hollas. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1995.
- [45] Jürgen Böcker. *Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie*. LaborPraxis. Vogel, Würzburg, 1. edition, 1997.
- [46] Peter W. Atkins und Julio de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. edition, 2012.
- [47] Hans-Jörg Hunger. *Werkstoffanalytische Verfahren*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. edition, 1995.
- [48] John C. Vickerman. *The surface analysis: The principal techniques*. John Wiley, Chichester, 2007.
- [49] Hans-Georg Elias. *Makromoleküle: Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Wiley-VCH, Weinheim, 6. edition, 2009.
- [50] Sascha Sedelmeier. *Adhäsion und Wechselwirkungen von Polycarbonat und Polyamid auf Stahloberflächen*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2017.
- [51] B. W. Muir und S. L. Mc Arthur und H. Thissen und G. P. Simon und H. J. Griesser und D. G. Castner. Effects of oxygen plasma treatment on the surface of bisphenol A polycarbonate: a study using SIMS, principal component analysis, ellipsometry, XPS and AFM nanoindentation. *Surface and Interface Analysis*, 38(8):1186–1197, 2006.

- [52] Graham Beamson und David Briggs. *High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons, Chichester, England, 1992.
- [53] René Gustus. *Wechselwirkung von Polymerschmelzen und ionischen Flüssigkeiten mit Festkörperoberflächen*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2016.
- [54] K. B. Walters und D. W. Schwark und D. E. Hirt. Surface characterization of linear low-density polyethylene films modified with fluorinated additives. *Langmuir*, 19(14):5851–5860, 2003.
- [55] H. Lee und L. A. Archer. Functionalizing polymer surfaces by field-induced migration of copolymer additives: role of surface energy gradients. *Macromolecules*, 34(13):4572–4579, 2001.
- [56] I. Deckman und M. Moshonov und S. Obuchovsky und R. Brenner und G. L. Frey. Spontaneous interlayer formation in OPVs by additive migration due to additive-metal interactions. *Journal of Material Chemistry A*, 2(39):16746–16754, 2014.
- [57] T. Still und P. J. Yunker und A. G. Yodh. Surfactant-induced marangoni eddies alter the coffee-rings of evaporating colloidal drops. *Langmuir*, 28(11):4984–4988, 2012.
- [58] N. Denkov und O. Veleev und P. Kralchevski und I. Ivanov und H. Yoshimura und K. Nagayama. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 8(12):3183–3190, 1992.
- [59] A. Siegmann und P. H. Geil. Crystallization of polycarbonate from the glassy state: thin films cast from solution. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 4(2):239–271, 2006.
- [60] W. Mielke. Thermal analysis of polycarbonate/linear low-density polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 28(17):1077–1084, 1988.
- [61] T. Kanaya, T. Miyazaki, R. Inoue, and K. Nishida. Thermal expansion and contraction of polymer thin films. *Physica Status Solidi (b)*, 242(3):595–606, 2005.
- [62] J. M. Burkstrand. Substrate effects on the electronic structure of metal overlayers - an XPS study of polymer-metal interfaces. *Physical Review B*, 20(12):4853–4858, 1979.
- [63] S. Tanuma und C. J. Powell und D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths: data for 27 elements over the 50-2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, 17(13):911–926, 1991.
- [64] I. N. Shabanova und V. A. Trapeznikov. A study of the electronic structure of iron carbide, iron aluminide and iron silicide by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 6(4):297–307, 1975.

- [65] A. F. Lee und R. M. Lambert und A. Goldoni und A. Baraldi und G. Paolucci. On the coverage-dependent adsorption geometry of benzene adsorbed on Pd111: a study by fast XPS and NEXAFS. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(49):11729–11733, 2000.
- [66] D.-Q. Yang und B. Hennequin und E. Sacher. XPS demonstration of pi–pi interaction between benzylmercaptan and multiwalled carbon nanotubes and their use in the adhesion of Pt nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 18(21):5033–5038, 2006.
- [67] T. J. Kealy und P. L. Pauson. A new type of organo-iron compound. *Nature*, 168(4285):1039–1040, 1951.
- [68] H. W. Wehner und E. O. Fischer und J. Müller. Über Aromatenkomplexe von Metallen: Cyclopentadienyl-Cycloheptatrienyl-pi-Komplexe von Molybdän(0) und Wolfram(0), ihre einwertigen Kationen sowie ein Cyclopentadienyl-Benzol-Wolfram(II)-Hydrid. *Chemische Berichte*, 103(7):2258–2270, 1970.
- [69] R. D. Fischer. Zur Metall-Ring-Bindung in Sandwich-Komplexen. *Theoretica Chimica Acta*, 1(5):418–431, 1963.
- [70] S. A. Miller und J. A. Tebbott und J. F. Tremaine. Dicyclopentadienyliron. *Journal of the Chemical Society*, page 632, 1952.
- [71] Th. Auel und E. L. Amma. Metal ion-aromatic complexes: benzene-pi-complexes of metals of the third, fourth, and fifth groups. *Journal of the American Chemical Society*, 90(21):5941–5942, 1968.
- [72] J. Huheey und E. Keiter und R. Keiter. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. Walter de Gruyter und Co. KG, Berlin, 3. edition, 2003.
- [73] P. J. Yoon und D. L. Hunter und D. R. Paul. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. degradation and color formation. *Polymer*, 44(18):5341–5354, 2003.
- [74] Maria Sonnenberg und René Gustus und Sascha Sedelmeier und Lienhard Wegewitz und Oliver Höfft und Jürgen Wieser und Wolfgang Maus-Friedrichs. Polymer-induced metal diffusion during plastic processing: a reason for deposit formation. *Journal of Polymer Engineering*, 0(0):266, 2019.
- [75] C. Chambers und A. K. Holliday. *Modern inorganic chemistry: an intermediate text*. Butterworths, London, 1975.
- [76] Christofer Leygraf und Inger Odneval Wallinder und Johan Tidblad und Thomas Graedel. *Atmospheric corrosion*. Wiley, Hoboken, New Jersey, 2. edition, 2016.
- [77] D. A. López und W. H. Schreiner und S. R. de Sánchez und S. N. Simison. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. *Applied Surface Science*, 207(1-4):69–85, 2003.

- [78] Ming He und Toh-Ming Lu. *Metal-dielectric interfaces in gigascale electronics*. Springer New York, New York, NY, 2012.
- [79] Kurt Peter C. Vollhardt und Neil Eric Schore. *Organische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 5. edition, 2011.
- [80] J. F. Friedrich und I. Koprinarov und R. Giebler und A. Lippitz und W. E. S. Unger. Reactions and intermediates at the metal-polymer interface as observed by XPS and NEXAFS spectroscopy. *The Journal of Adhesion*, 71(2-3):297–321, 1999.
- [81] K. Bobzin und N. Bagcivan und A. Gillner und C. Hartmann und J. Holtkamp und W. Michaeli und F. Klaiber und M. Schöngart und S. Theiß. Injection molding of products with functional surfaces by micro-structured: PVD coated injection molds. *Production Engineering Research and Development*, 5(4):415–422, 2011.
- [82] K. Bobzin und R. Nickel und N. Bagcivan und F. D. Manz. PVD-coatings in injection molding machines for processing optical polymers. *Plasma Processes and Polymers*, 4(1):144–149, 2007.
- [83] M. Heinze. Wear resistance of hard coatings in plastics processing. *Surface and Coatings Technology*, 105(1-2):38–44, 1998.
- [84] P. K. Vencovsky und R. Sanchez und J. R. T. Branco und M. Galvano. Enhancing corrosion resistance of PVD-coated tools. *Surface and Coatings Technology*, 108-109:599–603, 1998.
- [85] N. Bagcivan und K. Bobzin und T. Brögelmann und C. Kalscheuer. Development of (Cr,Al)ON coatings using middle frequency magnetron sputtering and investigations on tribological behavior against polymers. *Surface and Coatings Technology*, 260:347–361, 2014.
- [86] Fr.-W. Bach und K. Möhwald und A. Laarmann und T. Wenz. *Moderne Beschichtungsverfahren*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1. edition, 2005.
- [87] A. Aubert und R. Gillet und A. Gaucher und J. P. Terrat. Hard chrome coatings deposited by physical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 108(2):165–172, 1983.
- [88] A. Aubert und J. Danroc und A. Gaucher und J. P. Terrat. Hard chrome and molybdenum coatings produced by physical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 126(1-2):61–67, 1985.
- [89] Heinrich Oettel und Hermann Schumann. *Metallografie: Mit einer Einführung in die Keramografie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 15. edition, 2011.
- [90] D. M. Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, Oxford, 2. edition, 2010.



- [91] J. R. Roos und J. P. Celis und E. Vancoille und H. Veltrop und S. Boelens und F. Jungblut und J. Ebberink und H. Homberg. Interrelationship between processing, coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti,Al)N and (Ti,Nb)N coatings. *Thin Solid Films*, 193-194:547–556, 1990.
- [92] O. Knotek und A. Barimani und B. Bosserhoff und F. Löffler. Structure and properties of magnetron-sputtered TiVN coatings. *Thin Solid Films*, 193-194:557–564, 1990.
- [93] L. Cunha und M. Andritschky und K. Pischow und Z. Wang. Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques. *Thin Solid Films*, 355-356:465–471, 1999.
- [94] J. Paulitsch und M. Schenkel und Th. Zufraß und P. H. Mayrhofer und W.-D. Münz. Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit. *Thin Solid Films*, 518(19):5558–5564, 2010.
- [95] Maria Sonnenberg und René Gustus und Lienhard Wegewitz und Wolfgang Maus-Friedrichs und Sascha Sedelmeier und Jürgen Wieser und Herbert Scheerer und Juan Pablo Vega Triana. *Technomer 2017: 25. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren*. Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 2017.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung der Belag- und der anschließenden Stippenbildung auf Kunststoff führenden Stahloberflächen. . . . .	3
1.2. Werkzeug-Dorn für die Schlauchherstellung, Belagbildung im realen Prozess. (Aufnahme: R. Gustus, CZM) . . . . .	4
2.1. Mechanismus der 2-stufigen Polykondensation zwischen Bisphenol A und Diphenylcarbonat. (adaptiert, nach <sup>3</sup> ) . . . . .	5
2.2. Mechanismus der Grenzflächenpolykondensation zwischen Phosgen und dem Na-Salz von Bisphenol A. (adaptiert, nach <sup>3</sup> ) . . . . .	6
2.3. Schematischer Aufbau eines Extruders sowie Zuordnung wichtiger Bauteile. (adaptiert, nach <sup>3</sup> ) . . . . .	8
2.4. Dissoziationsenergie einzelner Bindungen des Polycarbonats in kJ/mol. (adaptiert, nach, <sup>10</sup> Copyright 2004 Elsevier. Used with permission from <sup>10</sup> )	11
2.5. Allgemeine Übersicht möglicher Abbaureaktionen des Polycarbonats. (adaptiert, nach, <sup>10</sup> Copyright 2004 Elsevier. Used with permission from <sup>10</sup> )	12
2.6. Abbaureaktion in Form der Hydrolyse von Polycarbonat. (adaptiert, nach <sup>8</sup> )	13
2.7. Strukturformel von Ferrocen, dem ersten entdeckten Aromatenkomplex. (adaptiert, nach <sup>16</sup> ) . . . . .	15
2.8. Molekülorbitalschema zur Darstellung der Beiträge zur Metall-CO-Bindung. (adaptiert, nach <sup>16</sup> ) . . . . .	16
3.1. Schematische Zeichnung der Anregung und Emission eines Elektrons während eines Photoelektronen-Experiments am Beispiel einer Metall-Oberfläche. (adaptiert, nach <sup>44</sup> ) . . . . .	22
3.2. Schematischer Aufbau eines Röntgen-Photoelektronen-Experiments. . . .	23
3.3. Schematische Darstellung unterschiedlicher Schwingungsmöglichkeiten von Molekülen. . . . .	26
3.4. Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers mit beweglichem und festem Spiegel. (adaptiert, nach <sup>45</sup> ) . . . . .	27
3.5. ATR-Kristall mit Strahlengang unter abgeschwächter Totalreflexion. (adaptiert, nach <sup>45</sup> ) . . . . .	28
3.6. Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskop-Experiments. . . . .	30
3.7. Darstellung der unterschiedlichen Modi: Kontakt-Modus, Nicht-Kontakt-Modus, intermittierender Modus. . . . .	31
3.8. Schematische Darstellung eines Gelpermeationschromatografie-Experiments. (adaptiert, nach <sup>3</sup> ) . . . . .	34

3.9.	Darstellung der Molmassenverteilung mit dem gewichtsgemitteltem und zahlengemitteltem Molekulargewicht. . . . .	35
4.1.	Lichtbild eines Presslings und der zwei unterschiedlich freigelegten Oberflächen nach dem Abschäl-Versuch. . . . .	38
4.2.	Schematische Darstellung der Behandlung der Probenoberfläche von Seite B mit Dichlormethan. . . . .	38
4.3.	Schematische Darstellung der Präparation dünner Schichten, 1.Schritt: Herstellung einer Polycarbonatlösung, 2.Schritt: Auftropfen dünner Schichten und 3.Schritt: Tempern im Muffelofen. . . . .	40
4.4.	Schematische Abbildung des Reaktionsaufbaus mit Rückflusskühler zur Synthese der Polycarbonat-Eisen-Verbindung. . . . .	42
4.5.	Lichtbild des verwendeten Zweischnecken-Mini-Extruders der Firma Haake. . . . .	43
5.1.	(a) XPS-Übersichtsspektrum und (b) AFM-Aufnahme einer unbehandelten Stahloberfläche (AFM-Aufnahme: A. Zellmann, IEPT). . . . .	45
5.2.	(a) XPS-Übersichtsspektrum und (b) Detailspektrum C1s von industriell hergestelltem Polycarbonat. . . . .	46
5.3.	Kennzeichnung der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im Polycarbonat-Molekül. <sup>51,52</sup> . . . . .	47
5.4.	Lichtbild eines Presslings und den zwei freigelegten Oberflächen nach dem Abschäl-Versuch. . . . .	49
5.5.	(a) und (b) AFM-Aufnahmen der Seite A nach dem Abschäl-Versuch in einem Ausschnitt von $15 \times 15 \mu m^2$ und $10 \times 10 \mu m^2$ , siehe auch Quelle. <sup>53</sup> (Aufnahme: A. Arendt, CZM) . . . . .	50
5.6.	(a) AFM-Aufnahme in einem Ausschnitt von $10 \times 10 \mu m^2$ und (b) Höhenprofil des löchrigen Filmes, Aufnahme mit Hilfe des AFM-Messgerätes. (Aufnahme: A. Arendt, CZM) . . . . .	51
5.7.	XPS-Übersichtsspektrum der Oberfläche der freigelegten Seite A. . . . .	52
5.8.	Kohlenstoffdetailspektrum C1s des dünnen Filmes auf der freigelegten Seite A. . . . .	53
5.9.	(a) und (b) AFM-Aufnahmen von der freigelegten Seite B des Presslings nach dem Abschäl-Versuch in einem Ausschnitt von $15 \times 15 \mu m^2$ und $5 \times 5 \mu m^2$ . (Aufnahme: A. Arendt, CZM) . . . . .	55
5.10.	XPS-Übersichtsspektrum von der Oberfläche der freigelegten Seite B. . . . .	56
5.11.	(a) Kohlenstoffdetailspektrum C1s von der Oberfläche der freigelegten Seite B, (b) Eisendetailspektrum Fe2p von der Oberfläche der freigelegten Seite B. . . . .	57
5.12.	(a) AFM-Aufnahme in einem Ausschnitt von $10 \times 10 \mu m^2$ und (b) Höhenprofil der mit Dichlormethan behandelten Seite B des Presslings. (Aufnahme: A. Arendt, CZM) . . . . .	58
5.13.	XPS-Übersichtsspektrum der mit Dichlormethan behandelten Seite B des Presslings. . . . .	59

5.14. (a) Kohlenstoffdetailspektrum C1s des mit Dichlormethan freigelegten porösen Filmes, (b) Kohlenstoffdetailspektrum C1s der Referenzmessung. . . . .	60
5.15. XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen, nicht getemperten Polycarbonatschicht auf einer Gold-Folie. . . . .	62
5.16. XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie vor dem Tempern. . . . .	63
5.17. (a) und (b) REM-Aufnahmen der Probenoberfläche einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie vor dem Tempern. (Aufnahme: R. Gustus, CZM) . . . . .	64
5.18. AFM-Aufnahme der Probenoberfläche einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie vor dem Tempern in einem Ausschnitt von $25 \times 25 \mu m^2$ . (Aufnahme: A. Arendt, CZM) . . . . .	65
5.19. XPS-Übersichtsspektrum einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie. . . . .	66
5.20. (a) und (b) REM-Aufnahmen der Probenoberfläche einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie. (Aufnahme: R. Gustus, CZM). . . . .	67
5.21. AFM-Aufnahme der Probenoberfläche einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie in einem Ausschnitt von $5 \times 5 \mu m^2$ . (Aufnahme: A. Arendt, CZM) . . . . .	68
5.22. (a) REM-Aufnahmen und (b) zugehörige AES-Messung punktueller Bereich auf der Probenoberfläche einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie. (Aufnahme: R. Gustus, CZM) . . . . .	69
5.23. XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen Polycarbonatschicht auf einer Chrom-Folie vor dem Tempern. . . . .	70
5.24. XPS-Übersichtsspektrum einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Chrom-Folie. . . . .	71
5.25. XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen Polycarbonatschicht auf einem Stahlrohrling vor dem Tempern. . . . .	72
5.26. XPS-Übersichtsspektrum einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einem Stahlrohrling. . . . .	73
5.27. (a) REM-Aufnahme einer getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einem Stahlrohrling (b) AES-Spektrum in einem ausgewählten Bereich der Probenoberfläche. (Aufnahme: R. Gustus, CZM) . . . . .	74
5.28. Lichtbildaufnahme der getemperten Proben (a) Abbildung einer getemperten Polymerschicht auf einer Eisen-Folie, (b) Abbildung einer getemperten Polymerschicht auf einer Chrom-Folie, (c) Abbildung einer Polymerschicht auf einem Stahlrohrling, (d) Abbildung einer getemperten Polymerschicht auf einem Stahlrohrling. . . . .	75
5.29. UV/Vis-Spektren der getemperten Polymerschichten auf Eisen-Folie, Chrom-Folie und einem Stahlrohrling, gemessen bei einem Einfallswinkel von $45^\circ$ (Aufnahme: M. Olschewski, IEC). . . . .	76

5.30. Übersichtsspektren der gereinigten Silicium-Oberfläche und der aufgebracht Polycarbonat-Schicht. . . . .	78
5.31. XPS-Übersichtsspektrum nach dem Abscheiden von Eisen auf eine Polycarbonatschicht. . . . .	79
5.32. Kohlenstoff-Detailspektren C1s einer Referenzmessung von Polycarbonat auf Silicium und der abgeschiedenen Eisenschicht auf der Polycarbonatoberfläche. . . . .	81
5.33. XPS-Übersichtsspektrum nach dem Tempern der abgeschiedenen Eisenschicht auf einer Polycarbonatoberfläche. . . . .	84
5.34. Kohlenstoff-Detailspektren C1s vor und nach dem Tempern der aufgedampften Eisenschicht. . . . .	85
6.1. Strukturformel von Polycarbonat, Kennzeichnung einzelner funktioneller Gruppen im Molekül wie folgt A: Alkylgruppe, B: aromatischen Ringe, C: Carboxylat-Gruppe, äquivalent zur Bezeichnung in Tabelle 6.1. . . . .	87
6.2. FTIR-Spektrum des Reinstoffs Polycarbonat, Zuordnung einzelner Band. . . . .	88
6.3. Vergleich der FTIR-Spektren des Reinstoffes und des Syntheseproduktes. . . . .	90
6.4. Vergleich der FTIR-Spektren des Reinstoffes und des Syntheseproduktes in einem Bereich von $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	91
6.5. Anschauliche Darstellung von verbrückenden Metallcarbonyl-Komplexen sowie Komplexen mit mehreren Liganden (adaptiert, nach. <sup>16</sup> . . . . .	93
7.1. Degradationsexperiment am Mini-Extruder, Verlauf der Molmasse mit steigender Temperatur. . . . .	96
7.2. (a) Detailbereich $2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ und (b) Detailbereich von $1700\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ der FTIR-Spektren der untersuchten degradierten Polycarbonatproben bei Variation der Temperatur. . . . .	97
7.3. (a) Detailbereich $2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ und (b) Detailbereich von $1700\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ der FTIR-Spektren der untersuchten degradierten Polycarbonatproben bei Variation der Verweilzeit. . . . .	98
7.4. (a) Detailbereich $2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ und (b) Detailbereich von $1700\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ der FTIR-Spektren der untersuchten degradierten Polycarbonatproben bei Variation der Drehzahl. . . . .	99
8.1. Wahrscheinlicher Mechanismus der Belag- bzw. Stippenbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und Werkzeugen. . . . .	101
9.1. Vergleichende Darstellung einer Hartchrom-, Titanitrid- und Chromnitrid-Beschichtung (Aufnahme: R. Gustus, IEPT). . . . .	104
9.2. Chromnitridbeschichtungen nach dem Kontakt zur Kunststoffschmelze [a] strukturierte Oberfläche mit deutlichen Belägen, [b] glattere Oberfläche mit geringeren Belägen (Aufnahme: R. Gustus, IEPT). . . . .	105
A.1. (a) C1s-Detailspektrum (b) O1s-Detailspektrum einer auf Eisen-Folie aufgetragenen Polycarbonatschicht vor dem Tempern. . . . .	126

A.2.	(a) REM-Aufnahme einer nicht getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie (b) AES-Spektrum in einem ausgewählten Bereich der Probenoberfläche (Aufnahme: R. Gustus, IEPT). . . . .	127
A.3.	(a) Eisen-Detailspektren nach dem ersten Abscheide-Experiment auf einem Siliciumsubstrat, (b) Eisen-Detailspektren nach dem zweiten Abscheide-Experiment auf einem Siliciumsubstrat, (c) Eisen-Detailspektrum nach dem Abscheiden auf einer dünnen Polycarbonat-Oberfläche, (d) Eisen-Detailspektrum nach dem Abscheiden und anschließendem Tempern der dünnen Polycarbonat-Oberfläche. . . . .	128
A.4.	Degradationsexperiment, Übersicht aller aufgenommenen FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen. . . . .	132
A.5.	Degradationsexperiment, Übersicht aller aufgenommenen FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Verweilzeiten. . . . .	133
A.6.	Degradationsexperiment, Übersicht aller aufgenommenen FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Drehzahlen. . . . .	134



# Tabellenverzeichnis

2.1.	Tabelle mit Beispielen von unterschiedlichen Abbaureaktionen. . . . .	9
2.2.	Tabelle mit Beispielen von unterschiedlichen Komplexfarben . . . . .	14
2.3.	Tabelle der Schwingungsbanden unterschiedlicher Metall-Carbonyle . . . .	17
4.1.	Tabelle der verwendeten Metallsubstrate. . . . .	39
4.2.	Name, Hersteller und Reinheit der verwendeten Chemikalien für den Syntheseschritt. . . . .	41
5.1.	Zuordnung und Bindungsenergien der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im Detailspektrum C1s . . . . .	47
5.2.	Zuordnung der stöchiometrischen Anteile der jeweiligen Spezies im Peakfit im Vergleich zum Polycarbonat-Molekül . . . . .	48
5.3.	Zuordnung und Bindungsenergien der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im Detailspektrum C1s . . . . .	54
5.4.	Vergleich der Flächenverhältnisse vom Reinstoff und der mit Dichlormethan behandelten Seite B des Presslings . . . . .	60
5.5.	Aufdampftrate von Eisen auf Polycarboant . . . . .	80
5.6.	Vergleich der Flächenverhältnisse vor dem Abscheiden und nach dem Abscheiden von Eisen. . . . .	82
5.7.	Vergleich der Flächenverhältnisse, Aufdampfversuch . . . . .	86
6.1.	Zuordnung der wichtigsten Schwingungsbanden des Polycarbonats . . . .	89
6.2.	Vergleich und Zuordnung der wichtigsten Schwingungsbanden des Syntheseproduktes und des Polycarbonats . . . . .	92
A.1.	Versuchsparameter im Rahmen der Extruderversuche am Miniextruder, Temperaturänderung . . . . .	129
A.2.	Versuchsparameter im Rahmen der Extruderversuche am Miniextruder, Drehzahländerung . . . . .	129
A.3.	Versuchsparameter im Rahmen der Extruderversuche am Miniextruder, Verweilzeitänderung . . . . .	130
A.4.	Degradationsexperiment, Verlauf der Molmasse mit steigender Verweilzeit	130
A.5.	Verlauf der Molmasse mit steigender Drehzahl des Motors . . . . .	131





# A. Anhang

**Ergänzung zum Kapitel 5.2** Nachfolgend sind in Abbildung A.1(a) und A.1(b) das C1s- und O1s-Detailspektrum einer auf Eisen aufgetragenen Polycarbonatschicht dargestellt.

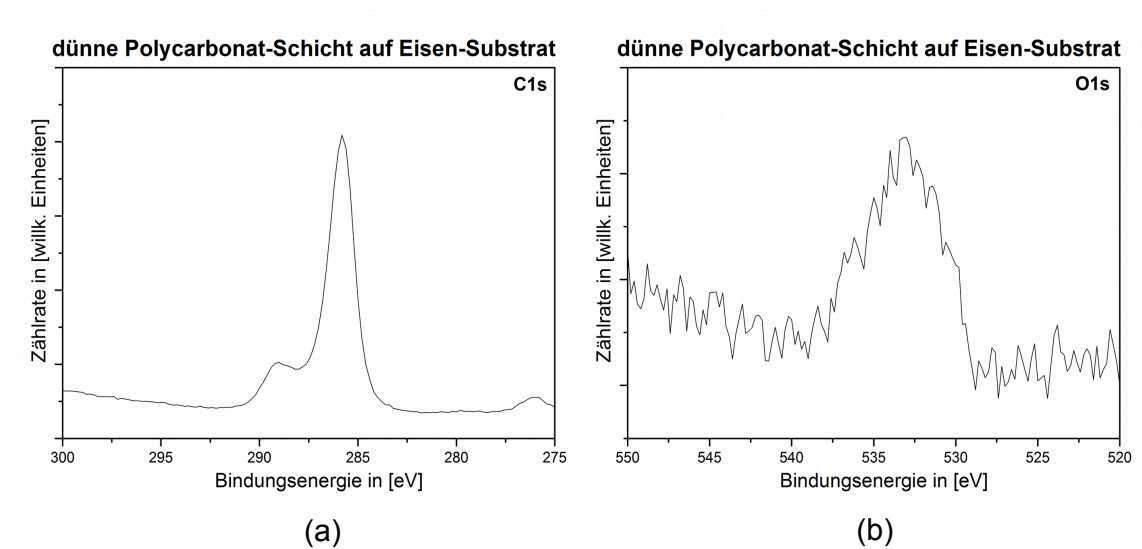


Abbildung A.1.: (a) C1s-Detailspektrum (b) O1s-Detailspektrum einer auf Eisen-Folie aufgetragenen Polycarbonatschicht vor dem Tempern.

Nachfolgend ist in Abbildung A.2(a) die REM-Aufnahme einer auf Eisen aufgetragenen Polycarbonatschicht vor dem Tempern und in Abbildung A.2(b) das dazugehörige AES-Spektrum dargestellt.

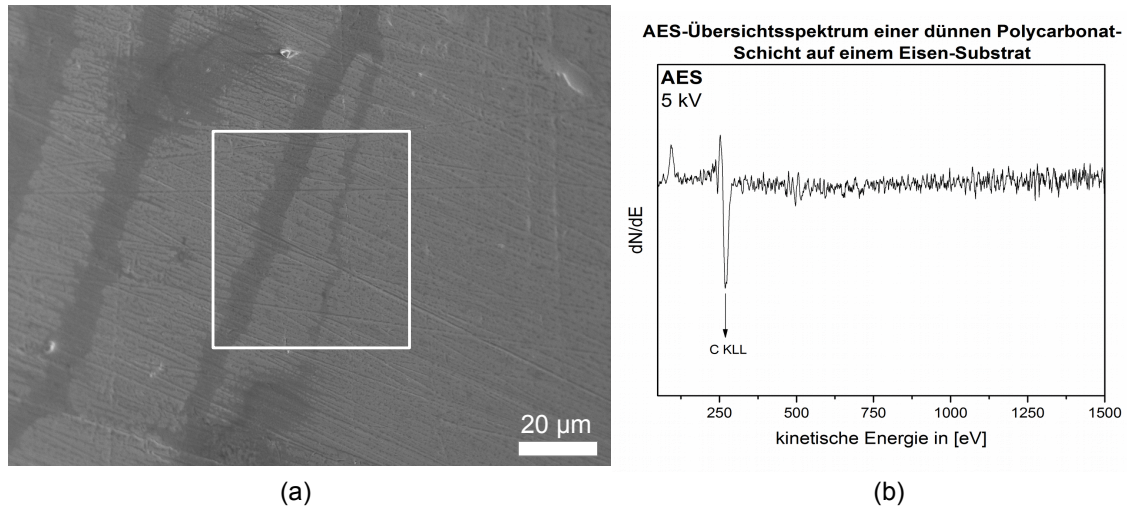


Abbildung A.2.: (a) REM-Aufnahme einer nicht getemperten, dünnen Polycarbonatschicht auf einer Eisen-Folie (b) AES-Spektrum in einem ausgewählten Bereich der Probenoberfläche (Aufnahme: R. Gustus, IEPT).

**Ergänzung zum Kapitel 5.3** In der nachfolgenden Abbildung A.3 sind die Detailspektren des 2p-Überganges von Eisen dargestellt.

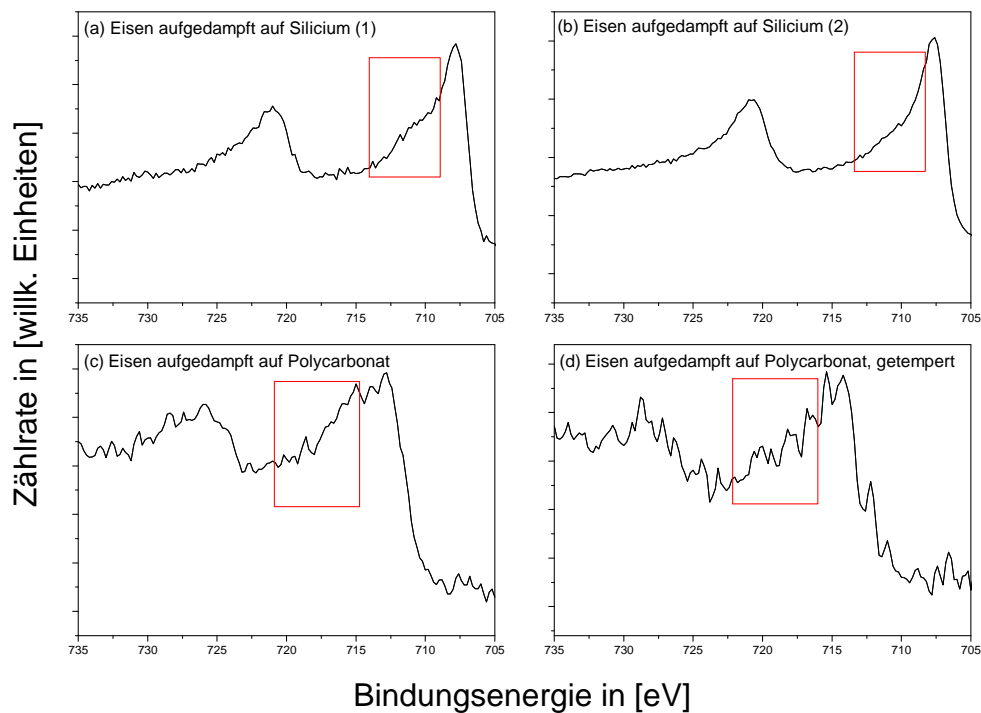


Abbildung A.3.: (a) Eisen-Detailspektren nach dem ersten Abscheide-Experiment auf einem Siliciumsubstrat, (b) Eisen-Detailspektren nach dem zweiten Abscheide-Experiment auf einem Siliciumsubstrat, (c) Eisen-Detailspektrum nach dem Abscheiden auf einer dünnen Polycarbonat-Oberfläche, (d) Eisen-Detailspektrum nach dem Abscheiden und anschließendem Tempern der dünnen Polycarbonat-Oberfläche.

---

**Ergänzung zum Kapitel 7** In den nachfolgenden Tabellen A.1,A.2, A.3 sind die Versuchsparameter im Rahmen der Extruderversuche am Miniextruder aufgelistet.

Tabelle A.1.: Versuchsparameter im Rahmen der Extruderversuche am Miniextruder, Temperaturänderung.

Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Drehzahl des Motors [1/min]
250	15	50
260	15	50
270	15	50
280	15	50
290	15	50
300	15	50
310	15	50
320	15	50

Tabelle A.2.: Versuchsparameter im Rahmen der Extruderversuche am Miniextruder, Drehzahländerung.

Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Drehzahl des Motors [1/min]
280	15	50
280	15	100
280	15	150
280	15	200

Tabelle A.3.: Versuchsparameter im Rahmen der Extrudierversuche am Miniextruder, Verweilzeitänderung.

Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Drehzahl des Motors [1/min]
280	10	50
280	20	50
280	40	50
280	60	50
280	80	50
280	100	50
280	120	50

Nachfolgend sind die Molmassen der beiden Versuchsreihen zur Variation der Verweilzeit und Drehzahl in Tabelle A.4 und A.5 aufgelistet.

Tabelle A.4.: Degradationsexperiment, Verlauf der Molmasse mit steigender Verweilzeit.

Verweilzeit in min	$M_w$
0	50850
5	46030
15	46640
30	46020
60	44480
90	44960
120	44230

---

Tabelle A.5.: Verlauf der Molmasse mit steigender Drehzahl des Motors.

Drehzahl Motor in rpm	$M_w$
0	50850
50	46640
100	34310
150	35820
200	40830

Nachfolgend sind in Abbildung A.4, A.5, A.6 die FTIR-Spektren der einzelnen Versuchsreihen dargestellt.

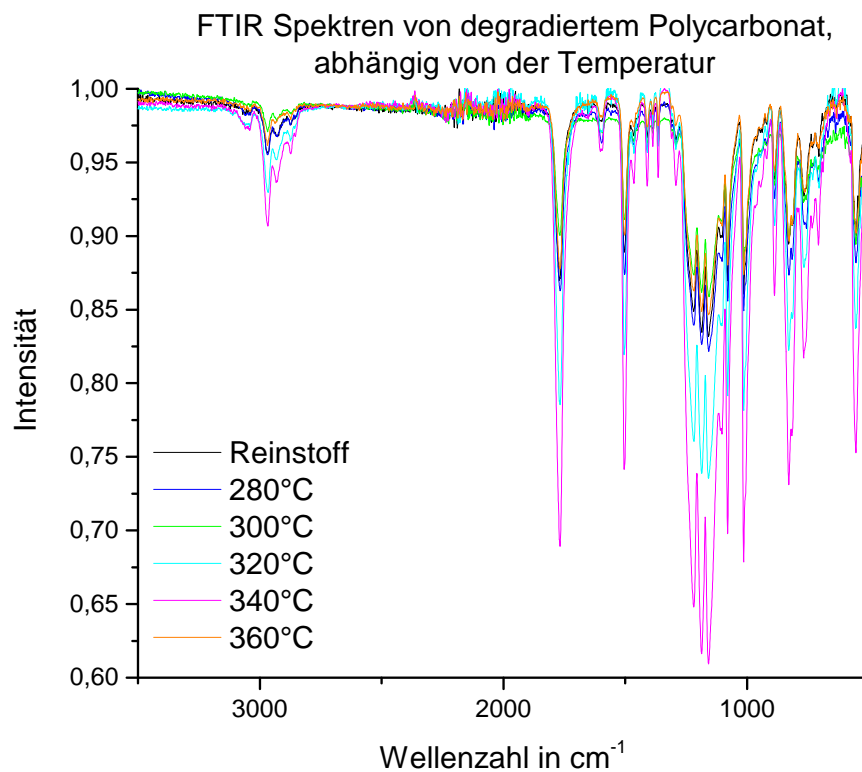


Abbildung A.4.: Degradationsexperiment, Übersicht aller aufgenommenen FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen.



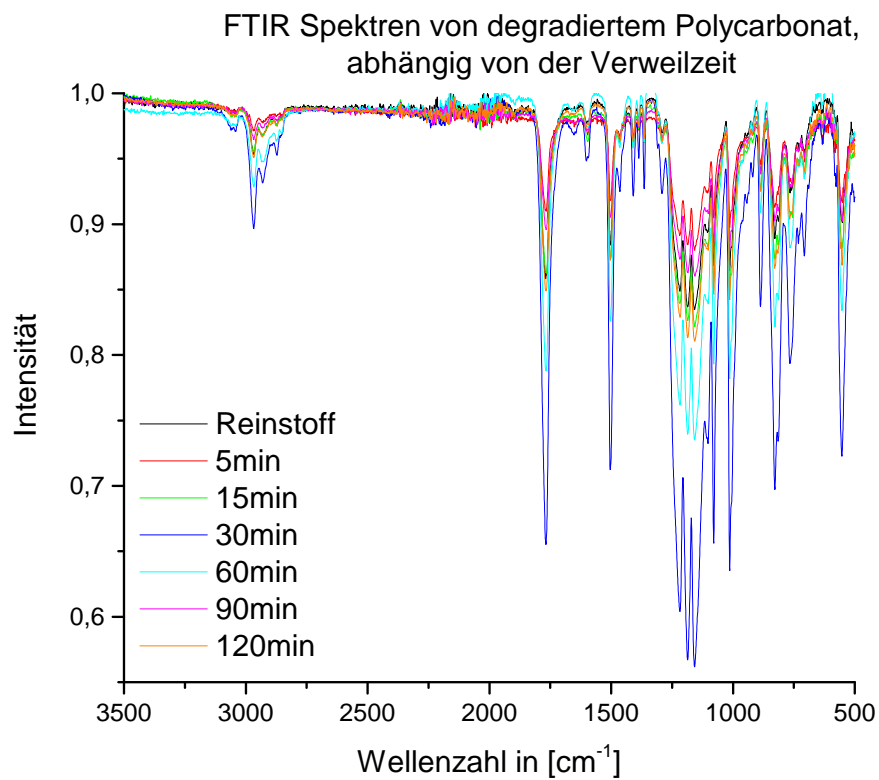


Abbildung A.5.: Degradationsexperiment, Übersicht aller aufgenommenen FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Verweilzeiten.

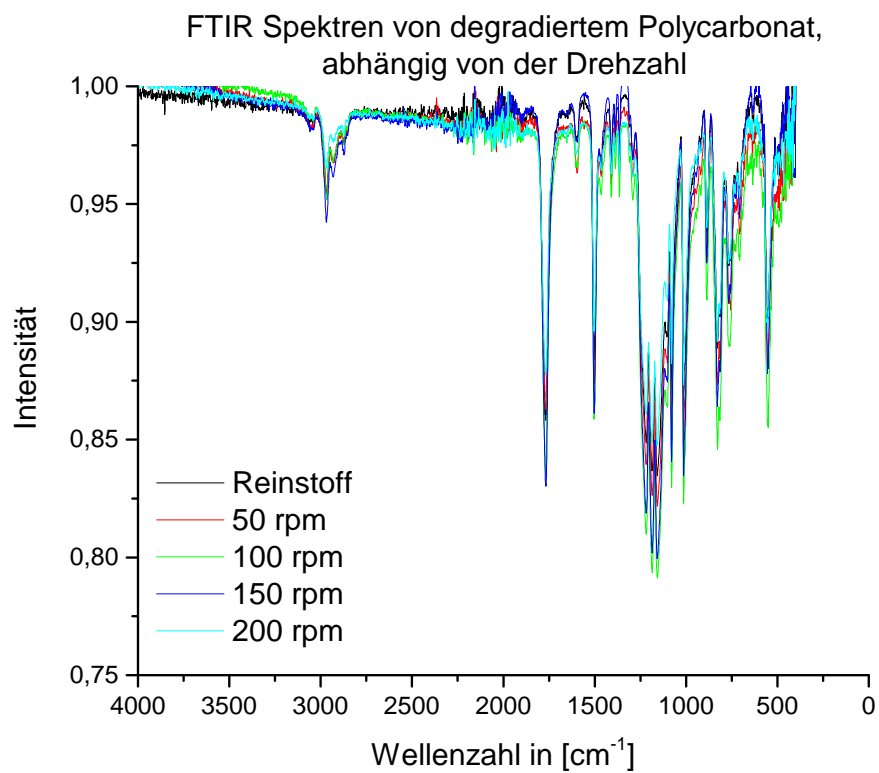


Abbildung A.6.: Degradationsexperiment, Übersicht aller aufgenommenen FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Drehzahlen.

# Publikationen und Vorträge

## Publikationen:

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, O. Höfft, S. Sedelmeier, J. Wieser, W. Maus-Friedrichs, „Polymer-induced metal diffusion during plastic processing: a reason for deposit formation“, Journal of Polymer Engineering (2019), DOI:10.1515/polyeng-2018-0324.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, W. Maus-Friedrichs, „Untersuchungen zur Wechselwirkung von Polymerschmelze mit Metalloberflächen im Bereich der Kunststoffverarbeitung“, Tagungsband zum 3. Niedersächsischen Symposium Materialtechnik (2019), DOI:10.21268/20190318-4.

**M. Sonnenberg**, J. Vega, R. Gustus, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, H. Scheerer, J. Wieser, „Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen: Mechanismen und Lösungsstrategien“, 25. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren (2017), ISBN 978-3-939382-13-3.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, „Mechanismen-basierte Strategien zur Vermeidung der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und Werkzeugen“, 24. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren (2015), ISBN 978-3-939382-12-6.

S. Dahle, C. Kunz, **M. Sonnenberg** und W. Maus-Friedrichs, „Erzeugung dünner Funktionsschichten mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung“, Fortschrittsberichte der Materialforschung und Werkstofftechnik / Bulletin of Materials Research and Engineering (2015), ISBN:978-3-8440-3403-5.

**Vorträge:**

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, "Ünerwünschte Polymer-Metall-Wechselwirkungen", auf Einladung des Fraunhofer-Institutes für Schicht- und Oberflächentechnik, November 2018, Braunschweig.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, "Ünerwünschte Polymer-Metall-Wechselwirkungen", im Rahmen des Kolloquiums Oberflächentechnik und -funktionalisierung, November 2017, Clausthal-Zellerfeld.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, "Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen: Mechanismen und Lösungsstrategien", im Rahmen der Technomer, November 2017, Chemnitz.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, "Ünerwünschte Polymer-Metall-Wechselwirkung", im Rahmen des Kolloquiums der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Juli 2016, Clausthal-Zellerfeld.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, "Mechanismen-basierte Strategien zur Vermeidung der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und Werkzeugen - Geplante Mikroskopische und Spektroskopische Untersuchungen", im Rahmen des Expertenkreises „Werkstoff- und Oberflächentechnik“ der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., März 2015, Würzburg.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, "Komplexbildungsreaktion als Ursache der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungs-maschinen und Werkzeugen", im Rahmen des Expertenkreises „Werkstoff- und Oberflächentechnik“ der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., November 2015, Freiburg.

**M. Sonnenberg**, R. Gustus, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, S. Sedelmeier, J. Wieser, J. Vega, H. Scheerer, "Komplexbildungsreaktion als Ursache der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungs-maschinen und Werkzeugen", im Rahmen der Technomer, November 2015, Chemnitz.

# Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Professor Maus-Friedrichs für die Betreuung meiner Arbeit. Neben einem stets offenen Ohr war er immer ein zuverlässiger, ehrlicher Diskussionspartner, Unterstützer und Förderer meiner Arbeit. Herrn Professor Wieser möchte ich ebenfalls für die Betreuung meiner Arbeit danken sowie für die gute und angenehme Zusammenarbeit als Projektpartner über die letzten 4 Jahre. Dr. Lienhard Wegewitz möchte ich danken, dass er vor 4 Jahren mir die Möglichkeit gab mich für das AiF-Projekt zu engagieren und somit meinen Weg in die Arbeitsgruppe zu finden. Ein besonderes Dankeschön gilt Dr. René Gustus für sein Engagement bei der Korrektur der Arbeit, seine Unterstützung bei der Durchführung des AiF-Projektes sowie die aufmunternden Worte während des Schreibens. Für seine Unterstützung und Zusammenarbeit während des AiF-Projektes möchte ich ebenfalls Dr. Sascha Sedelmeier danken. Meinem ehemaligem Büronachbarn Dr. Mark Olschewski danke ich ebenfalls für sein Engagement bei der Korrektur der Arbeit sowie die vielen Gespräche über die Computerbildschirme hinweg. Dadurch habe ich oft einen anderen Blickwinkel auf Probleme gewinnen können. Dr. Oliver Höfft möchte ich danken für die Unterstützung beim mehrmaligen Einreichen von Papern. Dies hat sicherlich unser beider Nerven gekostet. Meinen Forschungspraktikanten Philipp Moritz und Annika Zellmann möchte ich für die AFM- bzw. XPS-Messungen danken, sowie für die Unterstützung bei der Umsetzung des AiF-Vorhabens. Ein besonderer Dank gilt Aaron Arend der unermüdlich, viele AFM-Proben für mich gemessen hat und dabei immer freundlich und zuverlässig war. Martina Heinz danke ich für die GPC-Messungen im Rahmen meiner Dissertation. Diese Arbeit ist in einem für mich wichtigen Umfeld entstanden. Meine Arbeitsgruppe ist mir dabei in den letzten 4 Jahren sehr ans Herz gewachsen und ich kann sie als meine „Clausthaler-Familie“ bezeichnen. Ein großer Dank gilt aber auch meinen Freunden, allen voran Heike Römermann und Lisa Wurlitzer, die mit mir zuerst das Studium und später die Promotionsphase durchlebt und durchlitten haben. Mein herzlichster Dank gilt meiner Mutti die mich bereits mein gesamtes Leben mit ihrem bedingungslosen Rückhalt darin bestärkt hat meinen eigenen Weg zu gehen. Abschließend möchte ich meiner eigenen kleinen Familie danken. Mein Partner Johannes Fellner hat mir während der Dissertation immer den Rücken freigehalten und mir Mut gemacht. Dank ihm konnte ich so manch anstrengende Nacht im Bett verbringen, während er wach bei unserem Sohn war. Und auch diesem kleinen Mann gehört eine große Portion Dank, da er mich stets daran erinnert hat den Schreibtisch zu verlassen und mich den schönen Dingen im Leben zu widmen.



### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

gez. Maria Sonnenberg

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

gez. Maria Sonnenberg

